UNTERSUCHUNGEN ZUR LUMINESZENZ UND STRAHLUNGSLOSEN TRIPLETT–DESAKTIVIERUNG ADSORBIERTER AROMATEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Manfred Plauschinat
aus Lötzen

1979

UNTERSUCHUNGEN ZUR LUMINESZENZ UND STRAHLUNGSLOSEN TRIPLETT–DESAKTIVIERUNG ABSORBIERTER AROMATEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Manfred Plauschinat
aus Lötzen

1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung : 24. Juli 1979

Dekan Prof. Dr. M. Hanack

1. Berichterstatter : Prof. Dr. D. Oelkrug

2. Berichterstatter : Prof. Dr. W. Zeil

Meinen Eltern und meiner Frau gewidmet

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. D. Oelkrug

danke ich herzlich für die zahlreichen wissenschaftlichen Anregungen sowie für seine ständige Betreuung während der Ausführung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung und Problemstellung	1
II.	Anregung und Desaktivierung von Elektronen - zuständen in aromatischen Kohlenwasserstoffen	4
	II.1. Elektronenanregung von Naphthalin, Phenanthren, Biphenyl, Fluoren und Triphenylen	4
	II.2. Desaktivierungsprozesse angeregter Elektronenzustände	6
	II.3. Quantitative Beschreibung von Abklingprozessen	9
	II.3. 1. Exponentielles Abklingen	9
	II.3. 2. Nicht-exponentielles Abklingen	11
	II.3. 3. Temperaturabhängigkeit von Desaktivierungsprozessen	11
III.	Spektroskopisches Verhalten von EDA-Komplexen	13
IV.	Meßergebnisse und ihre Diskussion	15
	IV.1. Überblick über die Lumineszenzspektren adsorbierter Systeme	15
	IV.2. Lumineszenz- und Anregungsspektren der Systeme Aromat/ γ-Al_2O_3	17
	IV.2. 1. Naphthalin-h_8 und -d_8	17
	IV.2. 2. Phenanthren-h_{10}	27
	IV.2. 3. Biphenyl-h_{10} und -d_{10}	33
	IV.2. 4. Fluoren-h_{10} und Triphenylen-h_{12}	34
	IV.2. 5. Diskussion	42

Seite

IV.3. Kinetik der Triplett-Desaktivierung adsorbierter Aromaten 49
IV.3. 1. Phosphoreszenzabklingkurven 49
IV.3. 2. Phosphoreszenzabklingzeiten bei 77 K 55
IV.3. 3. Temperaturabhängigkeit der Phosphoreszenzabklingzeiten 56
IV.3.3. 1. Naphthalin 56
IV.3.3. 2. Phenanthren 64
IV.3.3. 3. Biphenyl 68
IV.3.3. 4. Fluoren und Triphenylen 70
IV.3.3. 5. Diskussion 73

V. Experimenteller Teil 79

V.1. Verwendete Substanzen 79
V.1. 1.Adsorptive 79
V.1. 2.Adsorbentien 79
V.2. Adsorptionstechnik 79
V.3. Spektroskopische Messungen 80
V.3. 1.Lumineszenz- und Anregungsspektren 80
V.3. 2.Phosphoreszenzabklingzeiten 82

VI. Zusammenfassung 84

VII. Literaturverzeichnis 85

I. Einleitung und Problemstellung

Auf die spektroskopische Untersuchung des adsorbierten Zustands wird wegen seiner Bedeutung im Bereich der heterogenen Reaktionen und bei katalytischen Prozessen seit geraumer Zeit viel Mühe verwendet. Dabei hat vor allem die Lumineszenzspektroskopie, von A.M. Eremenko u.a.(1) als "Methode der lumineszierenden Moleku - larsonde" bezeichnet, wichtige Fortschritte gebracht. Eine Reihe offener Fragen zum Problem des adsorbierten Zustands konnte be - antwortet werden (2 - 5). Als wichtigste Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen seien genannt:

Charakterisierung der Wechselwirkung zwischen Molekülen und aktiven Oberflächen hinsichtlich Physisorption und Chemisorption

Aussagen über die Aktivität des Adsorbens

Excimerenbildung: Nachweis der Wechselwirkung zwischen ange - regten adsorbierten und nicht angeregten gelösten Molekülen

Aussagen über die Molekülanordnung auf der Oberfläche und über Einschichten- und Mehrschichtenadsorption

Nachweis der Entstehung von Radikalionen, Protonenadditions - komplexen und EDA-Komplexen in Abhängigkeit von der Aktivität des Adsorbens

Im Vordergrund der genannten Arbeiten stand jeweils die Erscheinung der strahlenden Übergänge zwischen angeregtem Singulettzustand und Grundzustand des adsorbierten Systems. In der hier vorgelegten Arbeit soll die Bedeutung der Lumineszenzspektroskopie um einen wichtigen Aspekt erweitert werden: die Untersuchung des Abkling - verhaltens angeregter Triplettzustände in adsorbierten Systemen unter besonderer Berücksichtigung der strahlungslosen Desaktivierung. Das Problem der viel häufiger auftretenden strahlungslosen Prozesse wird bislang weniger verstanden, als das der dazu konkurrierenden selteneren Strahlungsübergänge. Die verschiedenen Auffassungen über den Ablauf der strahlungslosen Desaktivierung haben in den letzten 15 Jahren heftige Diskussionen entfacht und eine Reihe sowohl theoretischer als auch experimenteller Arbeiten hervorgebracht.

Allen experimentellen Arbeiten gemeinsam war das Handicap, daß es nicht genügend lumineszenzfähige Systeme gab, die eine Untersuchung des Abklingverhaltens angeregter Elektronenzustände über einen größeren Temperaturbereich ermöglichten, da die Lumineszenzfähigkeit, insbesondere die Phosphoreszenz, oft nur bei sehr tiefen Temperaturen, z.B. in unterkühlten organischen Lösungsmitteln, vorhanden ist. Da Aussagen zur strahlungslosen Desaktivierung eng zusammenhängen mit Angaben über die Abhängigkeit der Lebensdauer angeregter Zustände von der Temperatur, war eine Stützung der Theorien auf einer breiten experimentellen Basis bislang kaum möglich. Ausgangspunkt dieser Arbeit war daher die Überlegung, durch eine starke Fixierung von Molekülen auf aktiven Oberflächen Systeme zu schaffen, die ihre Phosporeszenzfähigkeit auch über einen großen Temperaturbereich behalten und damit auf dem Wege der Temperaturabhängigkeit des Abklingverhaltens angeregter Triplettzustände Aussagen über photophysikalische Prozesse adsorbierter Systeme ermöglichen.

Die Schwerpunkte und Zielsetzungen der vorliegenden Arbeit sind:

Erweiterung der bisherigen Kenntnisse des adsorbierten Zustands aufgrund spektroskopischer Untersuchungen

Herstellung adsorbierter Systeme, die über einen großen Temperaturbereich phosphoreszieren

Herstellung von Adsorbaten mit unterschiedlich aktiven Oberflächen

Aufnahme und Deutung der Lumineszenzspektren

Bestimmung der Phosphoreszenzlebensdauer bei verschiedenen Temperaturen

Diskussion über den gegenwärtigen Stand theoretischer und experimenteller Arbeiten zur strahlungslosen Desaktivierung

Aussagen über die strahlungslose Desaktivierung angeregter Triplettzustände in Adsorbaten im Vergleich zu anderen phosporeszierenden Systemen

Zur Bearbeitung dieser Aufgaben wurden Methoden der Hochvakuum - adsorptionstechnik und neuere Meßmethoden der Lumineszenzspek - troskopie wie die Photonenzählmethode verwendet, sowie Meßein - richtungen zur Bestimmung von Phophoreszenzlebensdauern bei tiefen und hohen Temperaturen entwickelt.

II. Anregung und Desaktivierung von Elektronenzuständen in aromatischen Kohlenwasserstoffen

II.1. Elektronenanregung von Naphthalin, Phenanthren, Biphenyl, Fluoren und Triphenylen.

In aromatischen Kohlenwasserstoffen sind für die Lichtabsorption vorwiegend die leicht anregbaren π-Elektronen verantwortlich ($\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge). In diesem Abschnitt soll kurz auf die UV-Absorptionsspektren der Verbindungen eingegangen werden, die als Adsorptive verwendet worden sind.

Die UV-Spektren der kondensierten Aromaten weisen drei Typen von Absorptionsbanden auf, die nach der Platt'schen Nomenklatur (6) als ^1L_b-, ^1L_a- und ^1B_a- bzw. ^1B_b- Bande bezeichnet werden und sich in Intensität und Schwingungsstruktur charakteristisch unterscheiden (7).

Typ 1 (^1L_b) ist durch schwache Banden ($\varepsilon = 10^2 - 10^3$ Liter $cm^{-1}Mol^{-1}$) und komplizierte Schwingungsstruktur gekennzeichnet und wird manchmal durch intensivere Banden überdeckt.

Typ 2 (^1L_a) besitzt intensivere Banden mit ε-Werten bei 10^4 Liter $cm^{-1}Mol^{-1}$ und regelmäßiger Schwingungsstruktur.

Typ 3 (^1B_a u. ^1B_b) weist sehr intensive Banden ($\varepsilon \sim 10^5$ Liter cm^{-1} Mol^{-1}) mit fast fehlender Schwingungsstruktur auf.

In Abb. 1 a-e sind die Absorptionsspekren der Aromaten Naphthalin, Phenanthren, Biphenyl, Fluoren und Triphenylen in Lösung wiedergegeben. Mit Ausnahme vom Biphenyl sind in allen Spektren die drei Bandentypen gut erkennbar.

Im Biphenyl wird die breite Absorptionsbande bei 40 000 cm^{-1} von Berlman (8) aufgrund einiger Fluoreszenzcharakteristika drei Elektronenübergängen zugeordnet und zwar einem schwachen Übergang ähnlich dem $^1A \longrightarrow {}^1L_b$- Übergang im Benzol und den zwei stärkeren Übergängen $^1A \longrightarrow {}^1L_a$ und $^1A \longrightarrow {}^1B$.

Im Fluoren ist die Reihenfolge der beiden ersten Übergänge vertauscht. Wenn man sich das Fluoren aus dem Biphenyl durch CH_2-Überbrückung entstanden denkt, so läßt sich der " cross over"

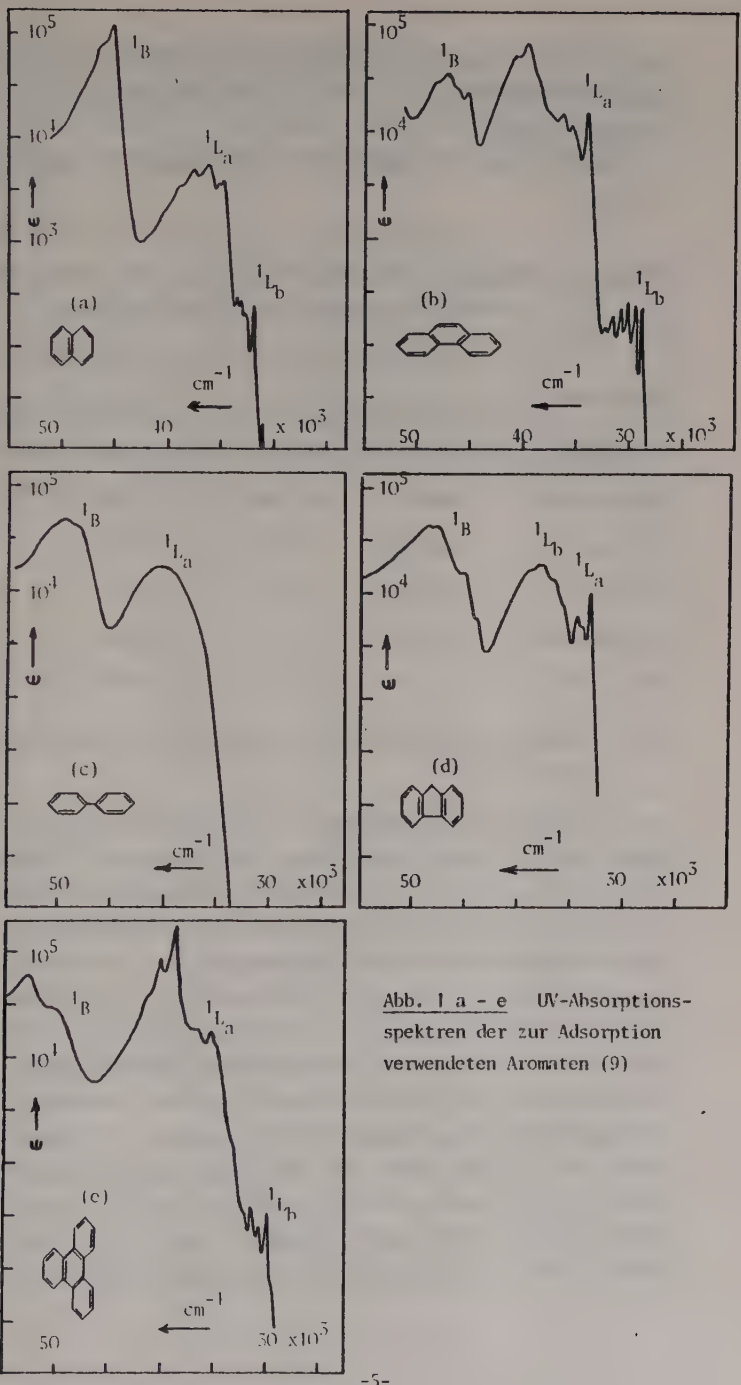


Abb. 1 a - e UV-Absorptionsspektren der zur Adsorption verwendeten Aromaten (9)

der Energiezustände nach Berlman auf die stärkere Einebnung des Moleküls zurückführen und die erste Absorptionsbande dem $^1A \rightarrow {}^1L_a$-Übergang zuordnen.
In Tabelle 1 sind die Bandenlagen der genannten Aromaten zusammengestellt.

Tabelle 1: Lage der UV-Absorptionsbanden der als Adsorptive verwendeten Aromaten in cm^{-1} (O,O-Übergänge)

Verbindung	^1L_b	^1L_a	^1B_a oder ^1B_b
Naphthalin	31 200	35 000	45 300
Phenanthren	28 900	34 200	45 400
Biphenyl	(36 400)	40 500	49 800
Fluoren	36 700	33 200	44 200
Triphenylen	29 900	35 200	50 600

II.2. Desaktivierungsprozesse angeregter Elektronenzustände

Durch Lichtabsorption erreichen Moleküle einen energetischen Zustand, der nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Prinzipiell gibt es bei der Rückkehr in den Gleichgewichtszustand zwei Möglichkeiten für die Umwandlung der Anregungsenergie.
Erstens kann ein strahlender Übergang zwischen dem niedrigsten angeregten Elektronenzustand und dem Grundzustand stattfinden (Lumineszenz) und zweitens kann in Konkurrenz dazu die viel häufiger auftretende strahlungslose Desaktivierung erfolgen, wobei man zwischen intra- und intermolekularen Prozessen unterscheidet.
Der qualitative Zusammenhang zwischen Anregung und Desaktivierung läßt sich am besten anhand des Jablonski-Termschemas überblicken (Abb. 2). Die Strahlungsübergänge Absorption A, Fluoreszenz F und Phosphoreszenz P sind durch ausgezogene aufwärts bzw. abwärts gerichtete Pfeile dargestellt. Die wellenförmig gezeichneten Pfeile

stellen die strahlungslosen Übergänge (internal conversion bzw. intersystem crossing mit nachfolgender Schwingungsrelaxation) dar. Die in Abb. 2 gewählten Abkürzungen für die Geschwindigkeits - konstanten der verschiedenen Prozesse bedeuten im einzelnen (je - weils in s^{-1}):

k_F Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz

l_F Geschwindigkeitskonstante für die strahlungslose Desakti - vierung des S_1- Zustands $S_1 \rightsquigarrow S_o$

k_{ST} Geschwindigkeitskonstante für das ISC von S_1 nach T

k_P Geschwindigkeitskonstante für die Phosphoreszenz

l_P Geschwindigkeitskonstante für die strahlungslose Desakti - vierung des Tripletts T_1 $T_1 \rightsquigarrow S_o$

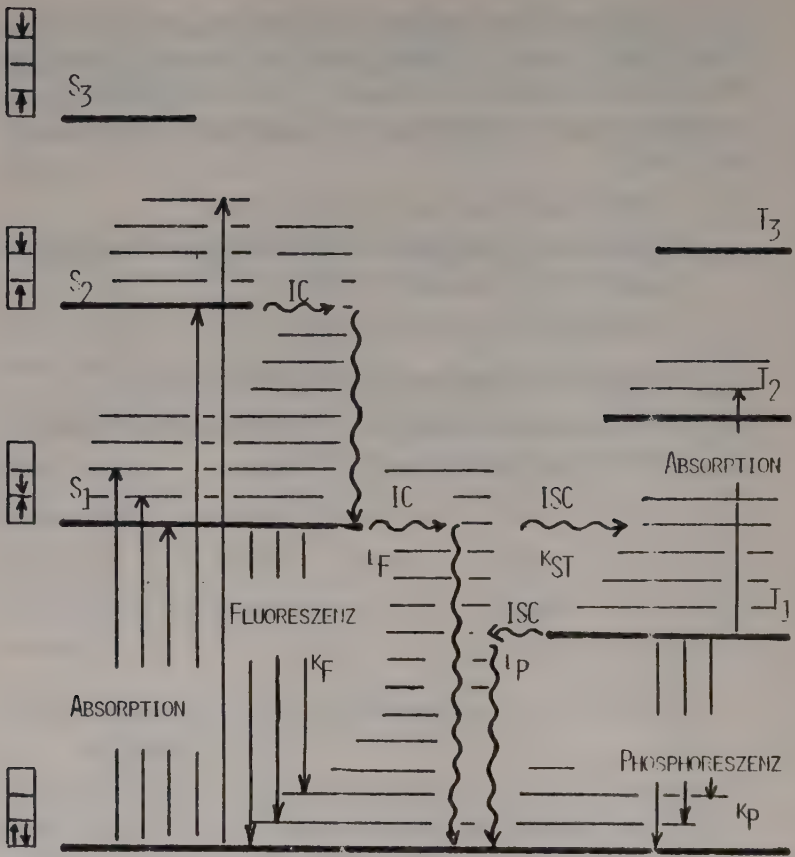


Abb. 2 : Termschema mit Absorptions- und Desaktivierungsprozessen (Jablonski-Schema) (10).

II. 3. Quantitative Beschreibung von Abklingprozessen

II. 3.1. Exponentielles Abklingen

Befinden sich im elektronischen Grundzustand S_o (Abb. 2) N Moleküle, so gilt für den Absorptionsvorgang

$$N + h\nu \longrightarrow N^*$$

$$\frac{d N^*}{d t} = I_{abs} \tag{1}$$

wenn N^* die Zahl der angeregten Moleküle und I_{abs} die Zahl der pro Zeiteinheit absorbierten Lichtquanten bedeutet.
Für die Desaktivierung durch spontane Emission

$$N^* \longrightarrow N + h\nu$$

gilt

$$I_F = -\frac{d N_F^*}{d t} = k_F \cdot N^* \tag{2}$$

(I_F Zahl der pro Zeiteinheit emittierten Photonen).

Für die strahlungslose Desaktivierung von S_1 kann man entsprechend schreiben

$$-\frac{d N_L^*}{d t} = (1_F + k_{ST}) \cdot N^* \tag{3}$$

Insgesamt erhält man mit (1) -(3) :

$$\frac{d N^*}{d t} = I_{abs} - (k_F + 1_F + k_{ST}) \cdot N^* \tag{4}$$

Im photostationären Zustand ist mit $N^* = \text{const.}$

$$\frac{d N^*}{d t} = 0 \tag{5}$$

Daraus folgt

$$I_{abs} = (k_F + 1_F + k_{ST}) \cdot N^* \tag{6}$$

und

$$I_F = k_F \cdot N^* = \text{const.}$$

Die Fluoreszenzquantenausbeute für den Gleichgewichtszustand ist folgendermaßen definiert:

$$(7)\quad q_F \equiv \frac{\text{Zahl der emittierten Photonen}}{\text{Zahl der absorbierten Photonen}} = \frac{I_F}{I_{abs}} = \frac{k_F}{k_F + l_F + k_{ST}}$$

wobei $0 \leqslant q_F \leqslant 1$

Im nicht-stationären Fall, z.B. nach Abbruch der Anregung, ist die Zahl der angeregten Moleküle eine Zeitfunktion. Sind zur Zeit $t = 0$ N_o^* Moleküle angeregt, so gilt für $t > 0$ und $I_{abs} = 0$

$$(8)\quad \frac{d N^*}{d t} = - (k_F + l_F + k_{ST}) \cdot N^*$$

Nach Integration erhält man

$$(9)\quad N^* = N_o \cdot \exp - (k_F + l_F + k_{ST}) \cdot t$$

d.h. die Zahl der angeregten Moleküle nimmt exponentiell mit der Zeit ab. Man definiert den Ausdruck

$$(10)\quad \tau_F \equiv \frac{1}{k_F + l_F + k_{ST}}$$

als mittlere Fluoreszenzlebensdauer. Das ist die Zeit, in der eine gegebene Zahl von angeregten Molekülen durch alle konkurrierenden Prozesse auf den Bruchteil 1/e abnimmt. Diese Größe ist experimentell direkt zugänglich. Experimentell meist nicht zugänglich ist die natürliche Lebensdauer

$$(11)\quad \tau_F^o = \frac{1}{k_F}$$

d.h. die Zeit, in der eine gegebene Zahl von angeregten Molekülen auf 1/e abnimmt, wenn keine strahlungslosen Prozesse auftreten. Für die mittlere und natürliche Phosphoreszenzlebensdauer gilt entsprechend:

$$(12)\quad \tau_P = \frac{1}{k_P + l_P} \quad \text{bzw.} \quad (13)\quad \tau_P^o = \frac{1}{k_P}$$

Die Phophoreszenzquantenausbeute ist wie folgt definiert:

$$(14)\quad q_P = \frac{k_{ST}}{k_F + l_F + k_{ST}} \cdot \frac{k_P}{k_P + l_P} = k_{ST} \cdot \tau_F \cdot k_P \cdot \tau_P$$

Da in vielen Fällen

$$l_F \ll k_F + k_{ST}$$

wird aus (10)

$$(15)\quad \tau_F = \frac{1}{k_F + k_{ST}}$$

Damit erhält man für das Verhältnis der Quantenausbeuten q_P/q_F

$$(16)\quad \frac{q_P}{q_F} = k_P \cdot \tau_P \cdot \frac{k_{ST}}{k_F}$$

II. 3.2.Nichtexponentielles Abklingen

Befinden sich auf einer Oberfläche verschiedenartig adsorbierte Moleküle, so können nebeneinander Emissionsprozesse ablaufen, deren Überlagerung kein rein exponentielles Abklinggesetz mehr liefert:

$$(17)\quad I_E(t) = \sum_i I_{oi} \exp(-t/\tau_i)$$

II. 3.3.Temperaturabhängigkeit von Abklingprozessen

Viele Abklingprozesse angeregter Elektronenzustände (S_1 oder T_1) sind temperaturabhängig und die beobachteten Geschwindigkeits - konstanten z.B. des Triplettabklingens lassen sich recht gut durch die empirische Gleichung

$$(18)\quad k_T = k_o + A \exp(-E_a / kT)$$

wiedergeben (k ist die Boltzmann - Konstante). k_T ist der Rezi - prokwert der experimentell bestimmten Phosphoreszenzlebensdauern:

(19) $$k_T = \frac{1}{\tau_p}$$

Der temperaturunabhängige Term k_o ist die Summe der Geschwindigkeitskonstanten k_p und 1_p bei 0 K :

(20) $$k_o = k_p + 1_p$$

k_o wird aus dem Tieftemperaturwert der Phosphoreszenzlebensdauer (meist bei 77 K, da sich hier τ_p nicht mehr wesentlich ändert) berechnet:

(21) $$k_o = \frac{1}{\tau_{p(77\ K)}}$$

Logarithmiert man Gl.(18) so erhält man

(22) $$\ln (k_T - k_o) = A - \frac{E_a}{k \cdot T}$$

Trägt man daher $\ln (k_T - k_o)$ gegen 1/T auf, so sollte man eine Gerade erhalten, aus deren Steigung E_a und aus deren Ordinatenabschnitt der praexponentielle Faktor A berechnet werden können.

III. Spektroskopisches Verhalten von EDA - Komplexen

In einigen Arbeiten über die Adsorption von Aromaten konnte gezeigt werden, daß bei mäßiger Aktivierung von Metalloxidoberflächen die Wechselwirkung zwischen Aromat und Oberfläche nur gering ist (Physisorption). In diesem Fall ermöglichen Lumineszenz- und Anregungsspektren Aussagen über die Wechselwirkung der aromatischen Moleküle untereinander und ihre gegenseitige Anordnung im adsorbierten Zustand (2) und (4). Bei stärkerer Aktivierung, vor allem von Oberflächen mit Elektronenacceptorzentren, erfolgt jedoch ein beträchtlicher Eingriff in das π - Elektronensystem, der sich ebenfalls im spektroskopischen Verhalten bemerkbar macht (Chemisorption). Sowohl Fluoreszenz- und Anregungsspektren als auch die Phosphoreszenz liefern Hinweise auf das Vorliegen von π - Komlexen mit Elektronen-Donator-Acceptor Eigenschaften (3) und (5). Die Ergebnisse sind vergleichbar mit den Arbeiten anderer Autoren über den Einfluß der Komplexbildung auf das Lumineszenzverhalten organischer Moleküle (11-14).

Mit γ - Al_2O_3 als Acceptor bilden Aromaten eine π - Bindung (stellvertretend für alle Aromaten ist hier das Benzolgerüst gezeichnet):

Im angeregten Zustand erfolgt ein merklicher Elektronenübergang vom Donator zum Acceptor, der sich in einer charakteristischen Absorptionsbande dieser EDA - Komplexe äußert. In der quantenmechanischen Formulierung nach Mulliken (15) entsteht durch die Wechselwirkung eines Grundzustands ohne jede Donator-Acceptor Eigenschaften Ψ_o (D,A) mit einem polaren angeregten Zustand Ψ_1 (D^+A^-) ein stabilisierter Grundzustand mit der Wellenfunktion

$$\Psi_o' = \Psi_o (D,A) + \lambda \Psi_1 (D^+ - A^-)$$

und ein angeregter Charge-Transfer Zustand mit der Wellenfunktion

$$\Psi_1' = \Psi_1 (D^+ - A^-) + \mu \Psi_0 (D,A)$$

mit λ und μ klein gegen Eins.
Die charakteristische Absorptionsbande des Komplexes (Charge - Transfer Bande) ist danach auf den Elektronenübergang

$$\Psi_0' \longrightarrow \Psi_1'$$

zurückzuführen. Sie ist meist sehr breit und weist keinerlei Schwingungsfeinstruktur auf, da die Bindungsenergie zwischen den Komponenten des Komplexes meist klein ist und sich viele verschiedene Formen des Komplexes ausbilden, die alle etwas verschiedene Charge-Transfer Energien besitzen. Auf diesen Aspekt der EDA-Komplexe soll bei der Interpretation der Lumineszenzdaten von Adsorbaten noch näher eingegangen werden.

IV. Messergebnisse und ihre Diskussion

IV.1. Überblick über die Lumineszenzspektren adsorbierter Systeme

Für die Adsorptionsversuche an γ - Al_2O_3 - Oberflächen wurden solche aromatischen Kohlenwasserstoffe ausgewählt, die in glasigen Lösungen hohe Quantenausbeuten der Phosphoreszenz besitzen. Als geeignet erwiesen sich die in Tabelle 2 angegebenen Verbindungen.

Tabelle 2: Phosphoreszenzquantenausbeuten der zur Adsorption verwendeten Aromaten (16).

Verbindung	q_p	Bemerkungen
Naphthalin-h_8	0,04	Lösungsmittel:
Naphthalin-d_8	0,18	EPA
Phenanthren-h_{10}	0,10	Temperatur:
Biphenyl-h_{10}	0,24	77 K
Biphenyl-d_{10}	0,53	Standard: Fluoreszenz-
Triphenylen-h_{12}	0,41	quantenausbeuten von
Fluoren-h_{10}		9,10 - Diphenylanthracen

Die Lumineszenzspektren des Naphthalin-h_8 und -d_8 an γ - Al_2O_3 mit t_a = 300 °C sind bereits ausführlich von Erbse (5) untersucht worden. Dabei konnten auf der Oberfläche sowohl physisorbierte wie chemisorbierte Moleküle nachgewiesen werden. In der hier vorgelegten Arbeit steht das Triplettabklingen des physisorbierten und chemisorbierten Zustands im Vordergrund des Interesses. Daher wurden die Adsorptionsversuche in zwei Serien mit unterschiedlich vorbehandeltem Adsorbens durchgeführt.
In der ersten Serie wurde Al_2O_3 im Hochvakuum bei t_a = 300 °C ausgeheizt, in der zweiten Serie bei t_a = 600 °C. An den Naphthalin -

proben mit t_a = 300 °C konnten die von Erbse gefundenen Ergeb - nisse bestätigt werden. An den Proben mit t_a = 600 °C wurde eine vollständige Zurückdrängung des physisorbierten Zustands zugunsten der Chemisorption erreicht. Die höhere Ausheiztemperatur bewirkt eine Desorption chemisorbierten Wassers und damit einen stark Lewis-aciden Charakter der Al_2O_3 - Oberfläche. Die Wechselwirkung zwischen Aromat und Oberfläche, die zur Ausbildung eines π- Komplexes führt (s. Kap. III), ist jedoch nicht so stark, daß Folgereaktionen auftreten, denn die adsorbierten Aromaten können wieder vollständig desorbiert werden (3).

Alle untersuchten Systeme Aromat/Al_2O_3 zeigen eine ausgeprägte Lumineszenz. Die am Naphthalin entdeckte Abhängigkeit der Lumineszenz von der Anregungsfrequenz (5) konnte auch am Phenanthren, Biphenyl, Fluoren und Triphenylen nachgewiesen werden: Bestrahlt man die Probe im Absorptionsbereich des freien Moleküls, so erhält man die Lumineszenz des physisorbierten Moleküls. Eine Anregung, die bei niedrigerer Energie liegt als die erste Absorptionsbande des freien Moleküls, führt zum Auftreten einer neuen Fluoreszenzbande (Charge-Transfer Fluoreszenz), die sehr breit und unstrukturiert ist und dem chemisorbierten Molekül zugeordnet wird (3). Die Wellenzahlen des zur Lumineszenzanregung verwendeten Lichtes sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Lumineszenz-Anregungsenergien in cm^{-1}

Aromat	Anregung	
	physisorbiertes Molekül	chemisorbiertes Molekül
Naphthalin	35 000	30 000
Phenanthren	34 000	27 800
Biphenyl	36 500	32 500
Fluoren	37 000	31 500
Triphenylen	35 500	28 800

Bis auf das perprotonierte Naphthalin mit t_a = 300 °C phosphoreszieren alle Systeme bereits bei Zimmertemperatur und auch noch bei höheren Temperaturen.
In der folgenden Darstellung der experimentellen Ergebnisse sollen Spektren und Phosphoreszenz-Abklingzeiten adsorbierter Systeme getrennt besprochen werden.

IV.2. Lumineszenz- und Anregungsspektren der Systeme Aromat/ γ- Al_2O_3

IV.2.1. Naphthalin-h_8 und -d_8

Es wurden vier Systeme untersucht:

Naphthalin-h_8/ γ-Al_2O_3	0,2 mg/g	t_a = 300°C
Naphthalin-h_8/ γ-Al_2O_3	0,5 mg/g	t_a = 600°C
Naphthalin-d_8/ γ-Al_2O_3	0,2 mg/g	t_a = 300°C
Naphthalin-d_8/ γ-Al_2O_3	0,3 mg/g	t_a = 600°C

Das Konzentrationsverhältnis Adsorpt/Adsorbens wurde so gewählt, daß es weit unter der Einschichtensättigung liegt, womit eine Wechselwirkung der Adsorptmoleküle untereinander, wie sie bei höheren Bedeckungsgraden auftritt (2), ausgeschlossen werden kann.
Die Rauntemperatur (RT) - Lumineszenzspektren der beiden Systeme Naphthalin-h_8 /γ-Al_2O_3 mit t_a = 300 °C bzw. 600 °C, angeregt bei 35 000 cm^{-1}, sind in Abb. 3 wiedergegeben. Die Anregungsenergie liegt im Absorptionsgebiet des freien Moleküls (^1L_a - Bande). Die unterschiedliche Ausheiztemperatur t_a des Al_2O_3 wirkt sich in beiden Spektren in charakteristischer Weise aus. In der Probe mit t_a = 600 °C (gestrichelt gezeichnet) ist die S_1 - Fluoreszenz bei 30 000 cm^{-1} nicht mehr nachweisbar. Dagegen wird die breite, strukturlose Bande im Bereich von 15 000 - 24 000 cm^{-1} deutlich intensiver und weist zwei Maxima bei etwa 20 000 cm^{-1} (T_1) bzw. 23 500 cm^{-1} (S_{CT}) auf. Ebenfalls in Abb. 3 eingezeichnet ist das Anregungsspektrum der S_{CT} - Bande der stärker aktivierten Probe. Das Anregungsspektrum mit einem Maximum bei 31 000 cm^{-1} unterscheidet sich wesentlich vom Anregungsspektrum der S_1 - Bande (3) u. (5), welches noch mit dem Absorptionsspektrum des freien

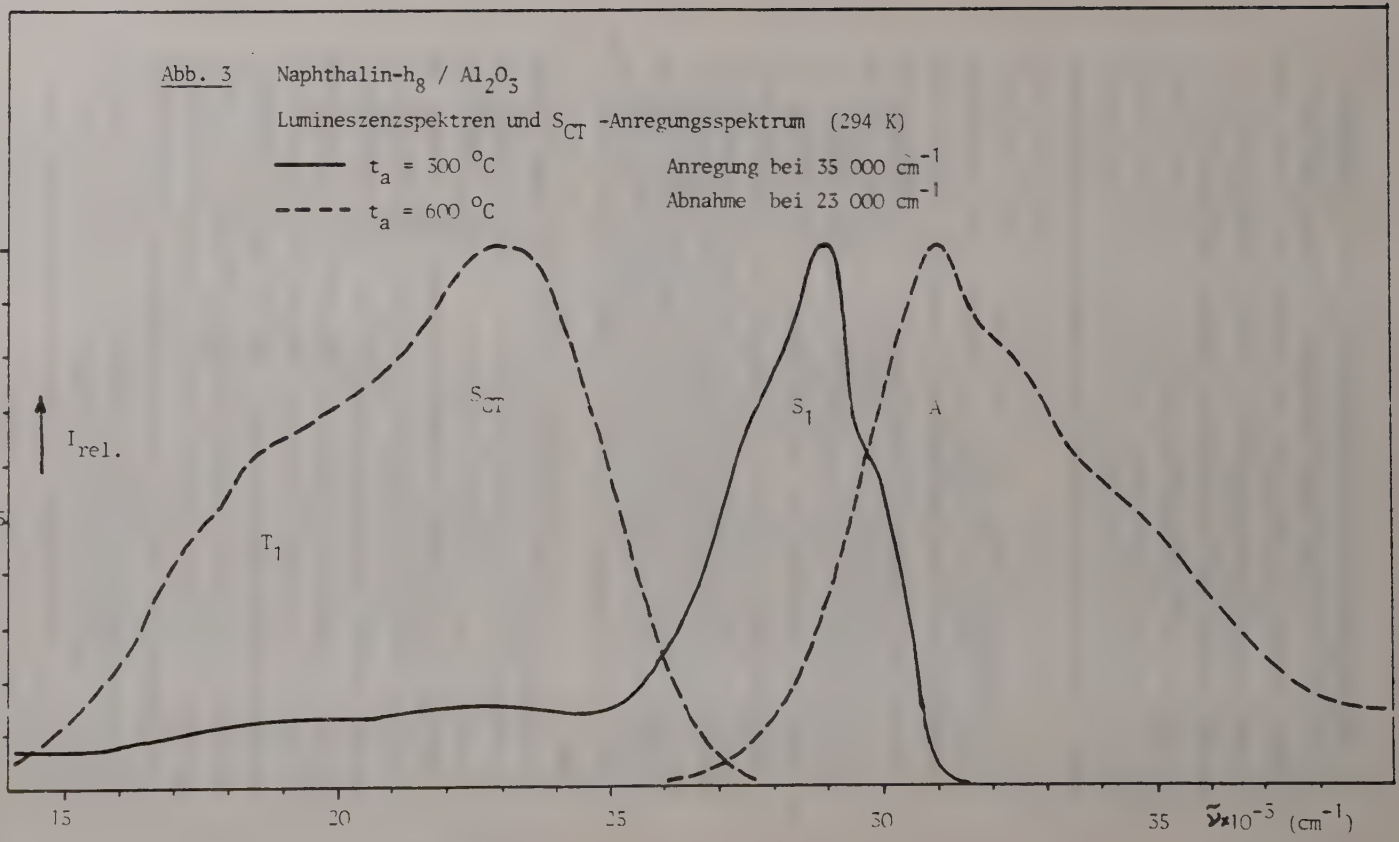


Abb. 3 Naphthalin-h_8 / Al_2O_3
Lumineszenzspektren und S_{CT} -Anregungsspektrum (294 K)
t_a = 300 °C
t_a = 600 °C
Anregung bei 35 000 cm^{-1}
Abnahme bei 23 000 cm^{-1}
10
5
$I_{rel.}$
S_{CT}
T_1
S_1
A
15
20
25
30
35
$\tilde{\nu} \times 10^{-3}$ (cm^{-1})

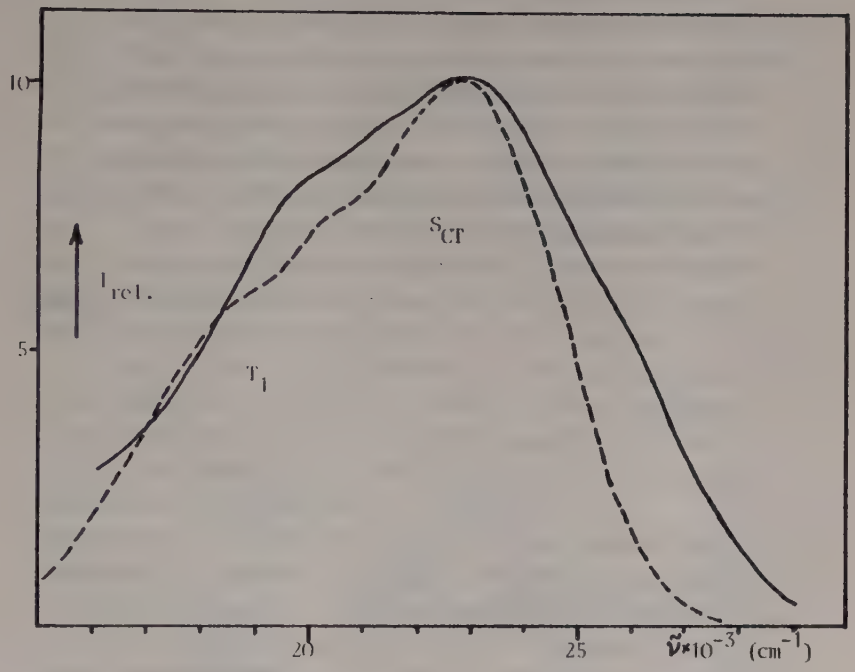


Abb. 4 Naphthalin-h_8 / Al_2O_3
Lumineszenzspektren (294 K) Anregung bei 30 000 cm^{-1}
——— t_a = 300 °C - - - - t_a = 600 °C

Moleküls vergleichbar ist. Aufgrund frühere Arbeiten (3) wird die kürzerwellig liegende Fluoreszenz (S_1) dem physisorbierten Zustand des Moleküls zugeordnet, während die langwellig verschobene Fluoreszenz (S_{CT}), die sich vor allem in der bei t_a = 600 °C ausgeheizten Oberfläche bemerkbar macht, einem Asorpt zugeordnet, das stärker mit der Oberfläche in Wechselwirkung tritt als das physisorbierte Molekül und deshalb dem chemisorbierten Zustand zugeschrieben wird. Regt man die beiden Proben in einem Absorptionsgebiet an, das längerwellig liegt als die erste Absorptionsbande des freien Moleküls (^1L_b - Bande), z.B. bei 30 000 cm^{-1}, so erhält man die in Abb. 4 gezeichneten Lumineszenzspektren. In dieser Abb. erkennt

man einen Unterschied im Intensitätsverhältnis von S_{CT} - zu T_1 - Bande bei den beiden Proben. In der stärker aktivierten Probe erscheint die Phosphoreszenz weniger intensiv als die S_{CT} - Fluoreszenz, tritt allerdings etwas deutlicher strukturiert in der langwelligen Flanke der Bande hervor. In Abb. 5 sind die Tieftemperatur (TT) - Spektren beider Systeme bei einer Anregung von 30 000 cm^{-1} zum Vergleich dargestellt.

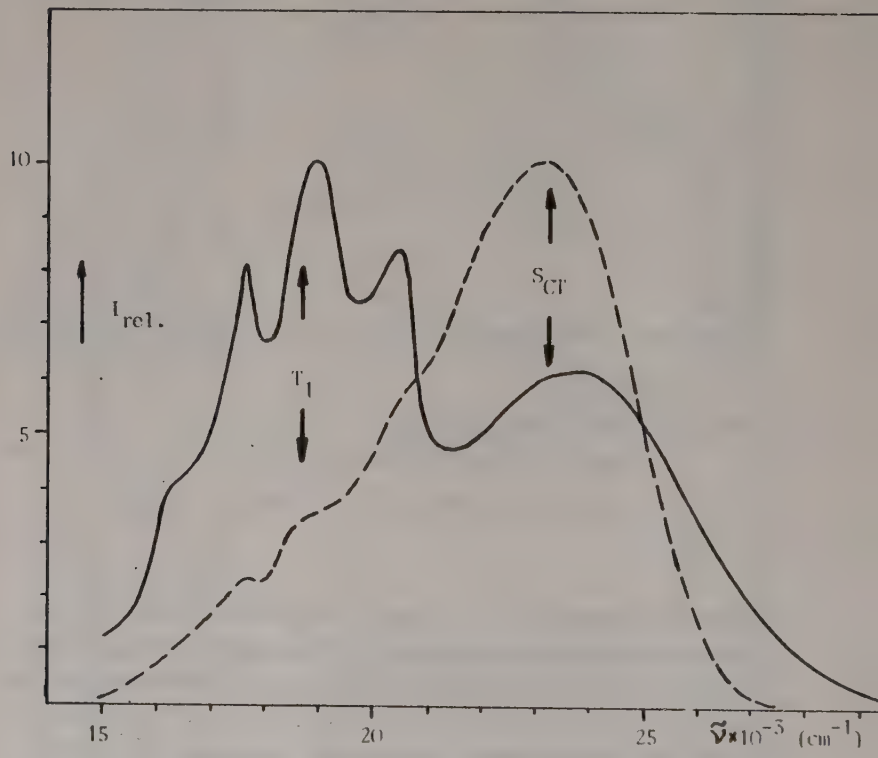


Abb. 5 Naphthalin-h_8 / Al_2O_3

Lumineszenzspektren (77 K) Anregung bei 30 000 cm^{-1}

——— t_a = 300 °C

---- t_a = 600 °C

An der weniger aktiven Oberfläche ist die Phosphoreszenzbande deutlich strukturiert. An der aktiveren Oberfläche erscheint die S_{CT} - Fluoreszenz neben der Phosphoreszenz besonders intensiv. Der Vergleich der Abb. 4 und 5 liefert Hinweise dafür, daß nicht nur die unterschiedlich aktivierten Oberflächen die Intensitäten der beiden Banden beeinflußen, sondern auch die Meßtemperatur. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 6 die Lumineszenzspektren des Systems mit t_a = 600 °C bei vier verschiedenen Meßtemperaturen unter gleichen Anregungsbedingungen dargestellt.
Abb. 7 zeigt die drei Bandengruppen der Lumineszenz als Folge einer kurzwelligen Anregung : neben der strukturierten S_1 - Fluoreszenz erscheint eine schwache S_{CT} - Bande und eine breite strukturlose Phosphoreszenz an der weniger aktiven Oberfläche. An der aktiveren Oberfläche ist wiederum nur die S_{CT} - Bande und schwach angedeutet die T_1-Bande zu erkennen. Das Anregungs - spektrum der CT-Fluoreszenz ist strukturiert (A).
Die unter Einsatz eines Phosphoroskops aufgezeichenten Phosphoreszenzspektren der Probe mit t_a = 600 °C bei den Meßtemperaturen 294 K und 77 K sowie das TT - Anregungsspektrum der Phosphoreszenz sind in Abb. 8 wiedergegeben. Die 0-0 -Bande der Phospho - reszenz des chemisorbierten Moleküls ist bei 20 500 cm^{-1} zu erkennen. Dies bedeutet eine Verschiebung gegenüber der Bandenlage im gelösten Molekül um etwa 800 cm^{-1}.
Da die Deuterierung der Aromaten das Lumineszenzverhalten charakteristisch beeinflußt, wurden von den adsorbierten Systemen mit perdeuteriertem Aromat auch die Lumineszenzspektren aufgenommen. Soweit sich der Deuterierungseffekt in den Spektren bemerkbar macht, soll er in den folgenden Abbildungen veranschaulicht werden. Im Gegensatz zu Naphthalin-h_8 (Abb.3) phosphoresziert Naphthalin-d_8 auch an einer Al_2O_3 - Oberfläche mit t_a = 300 °C bereits bei Raumtemperatur sehr intensiv (Abb. 9, durchgezogene Linie). Die S_{CT}- Fluoreszenz scheint in der Probe mit t_a = 600 °C nicht so intensiv zu sein (Abb. 9, gestrichelte Kurve) wie in der entsprechenden Probe mit perprotoniertem Naphthalin (Abb. 3). Die länger - wellige Anregung bei 30 000 cm^{-1} (Abb. 10) ändert am Aussehen der Lumineszenzspektren gegenüber der kurzwelligen Anregung (Abb.9) nichts in der Probe mit t_a = 600 °C, wenn man bei Raumtemperatur mißt.

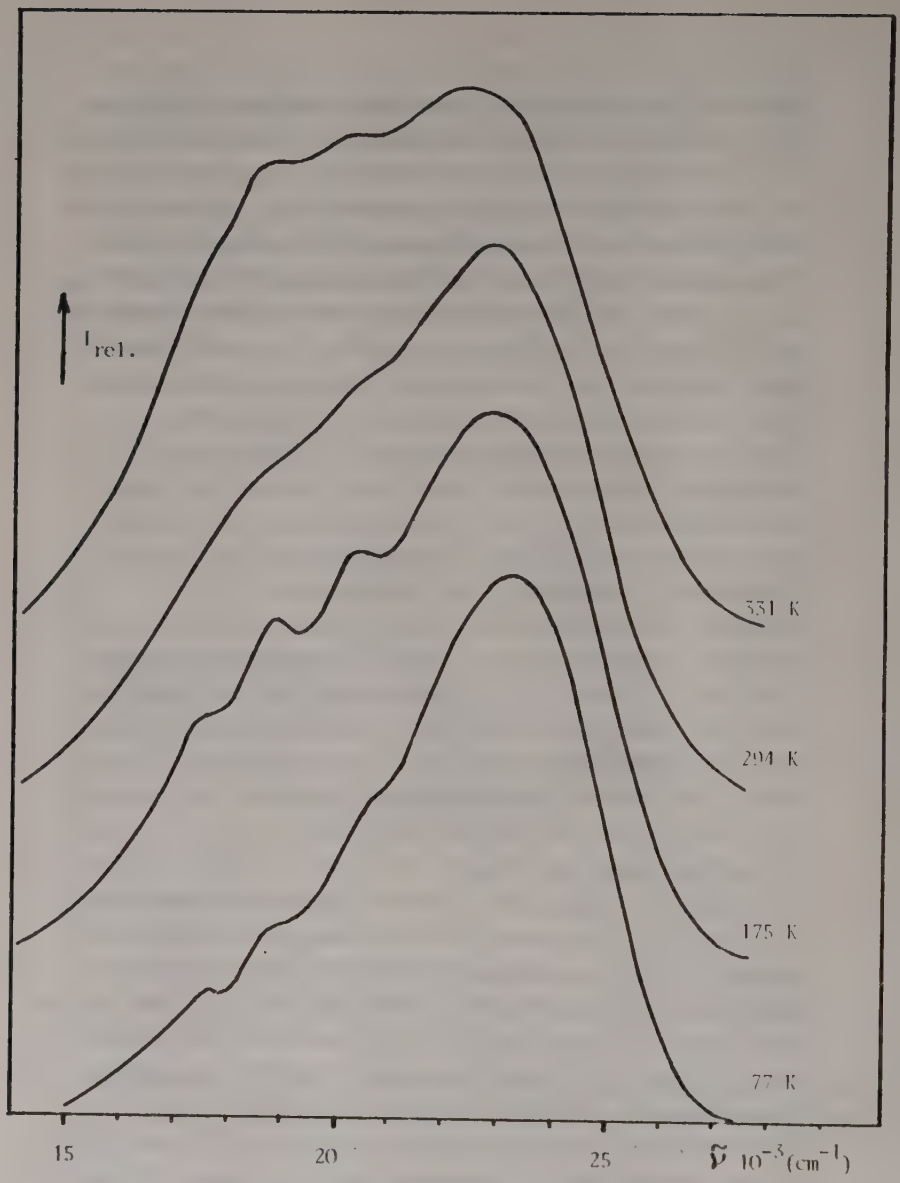


Abb. 6 Naphthalin-h_8 / Al_2O_3 t_a = 600°C

Lumineszenzspektren bei verschieden Meßtemperaturen

Anregung bei 30 000 cm^{-1}

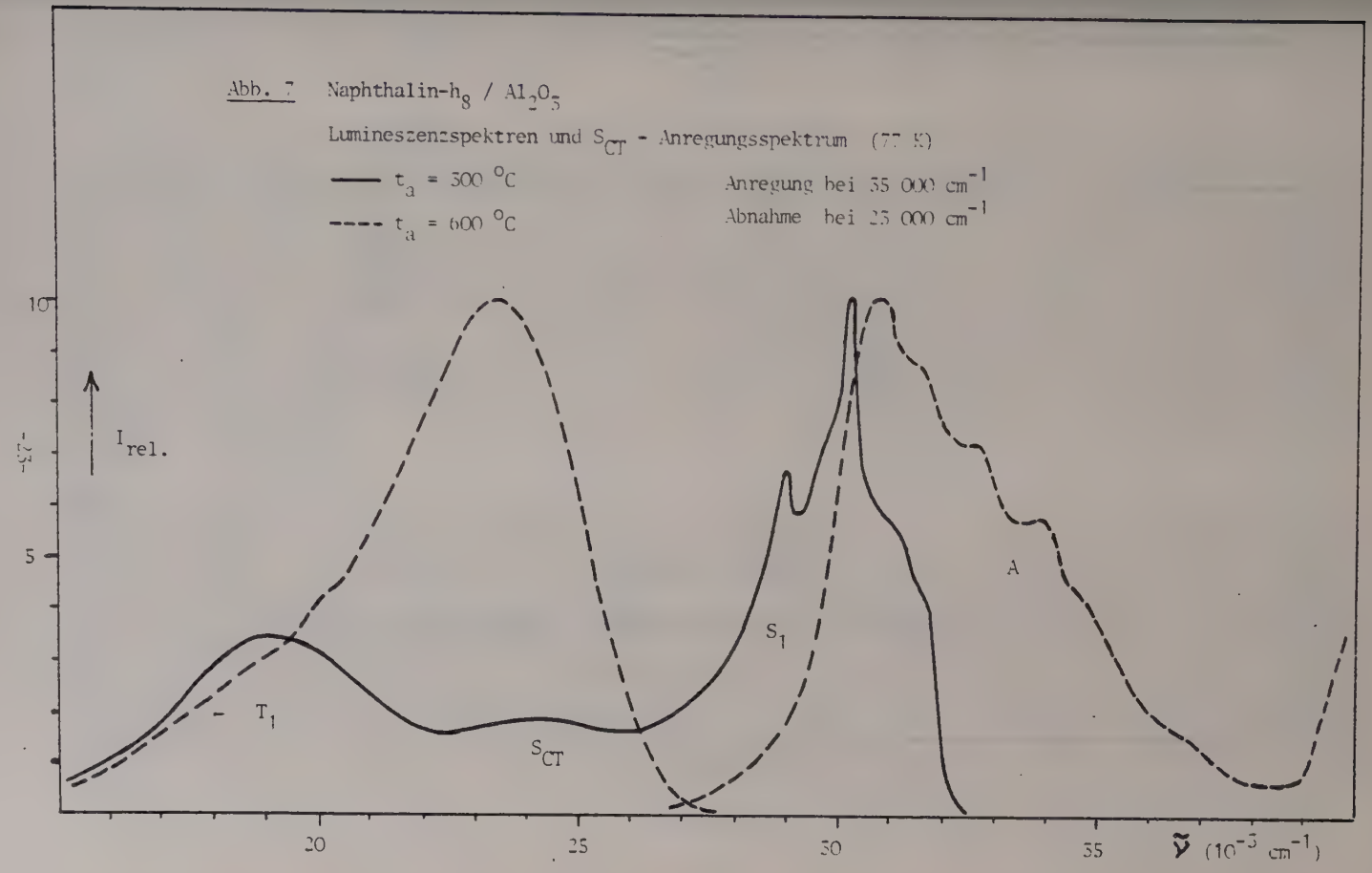


Abb. 7 Naphthalin-h_8 / Al_2O_3
Lumineszenzspektren und S_{CT} - Anregungsspektrum (77 K)
t_a = 300 °C
t_a = 600 °C
Anregung bei 35 000 cm^{-1}
Abnahme bei 25 000 cm^{-1}
10
5
$I_{rel.}$
T_1
S_{CT}
S_1
A
20
25
30
35
$\tilde{\nu}$ (10^{-3} cm^{-1})

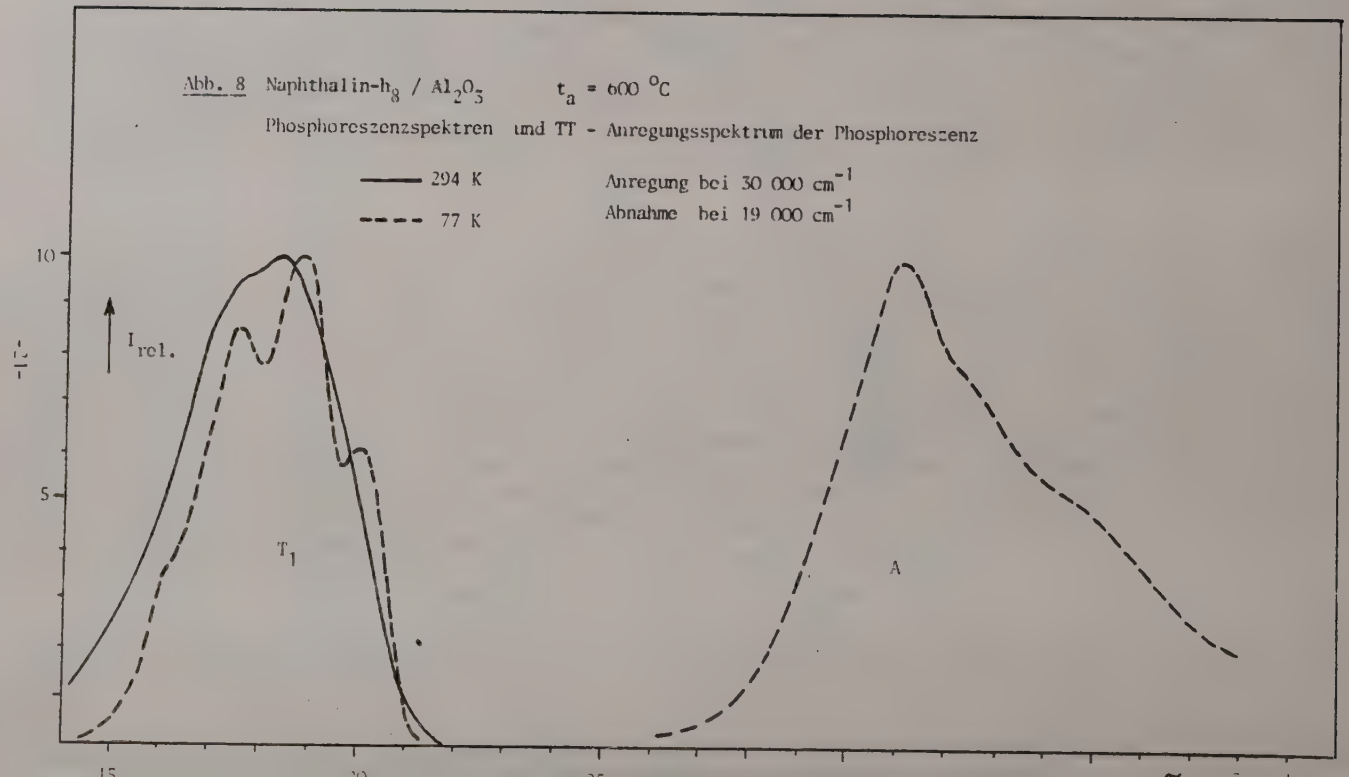


Abb. 8 Naphthalin-h_8 / Al_2O_3 t_a = 600 °C
Phosphoreszenzspektren und TT - Anregungsspektrum der Phosphoreszenz
294 K
77 K
Anregung bei 30 000 cm^{-1}
Abnahme bei 19 000 cm^{-1}
10
5
$I_{rel.}$
T_1
A

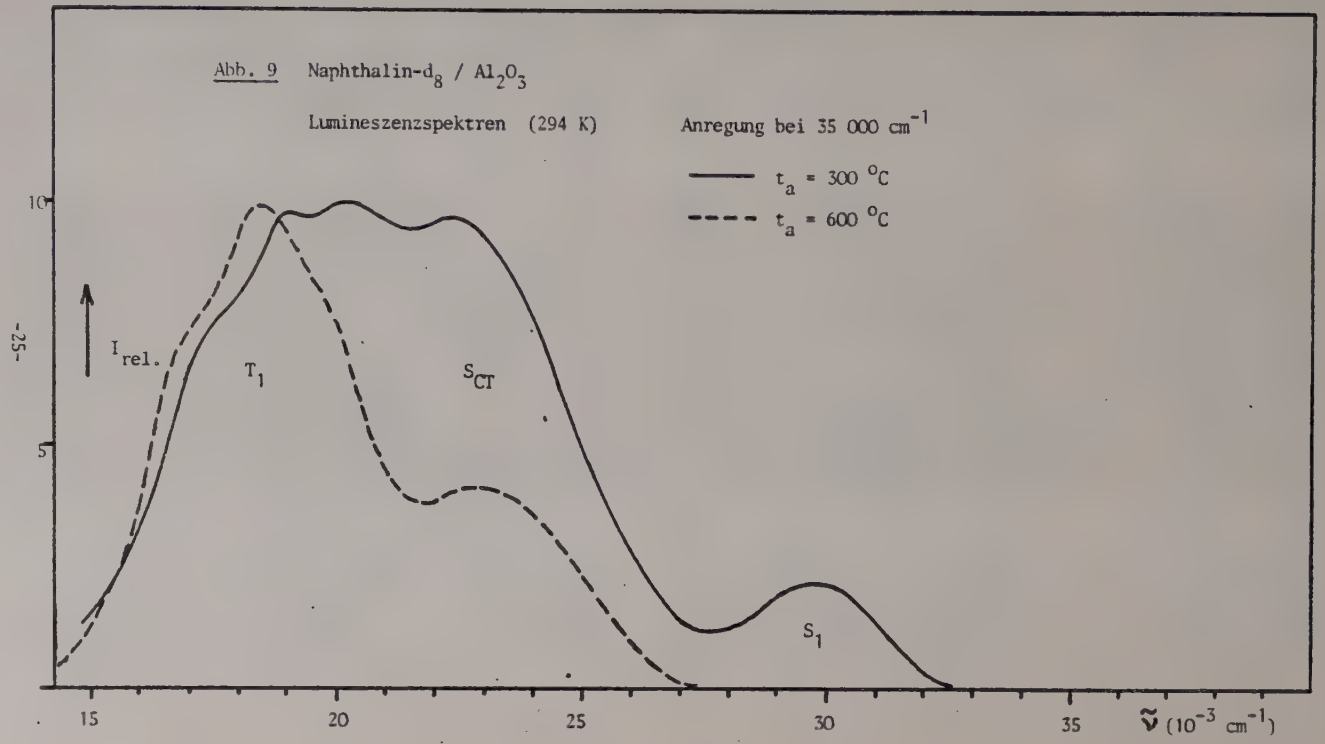


Abb. 9 Naphthalin-d_8 / Al_2O_3
Lumineszenzspektren (294 K)
Anregung bei 35 000 cm^{-1}
t_a = 300 °C
t_a = 600 °C
$I_{rel.}$
T_1
S_{CT}
S_1
10
5
-25-
15
20
25
30
35
$\tilde{\nu}$ (10^{-3} cm^{-1})

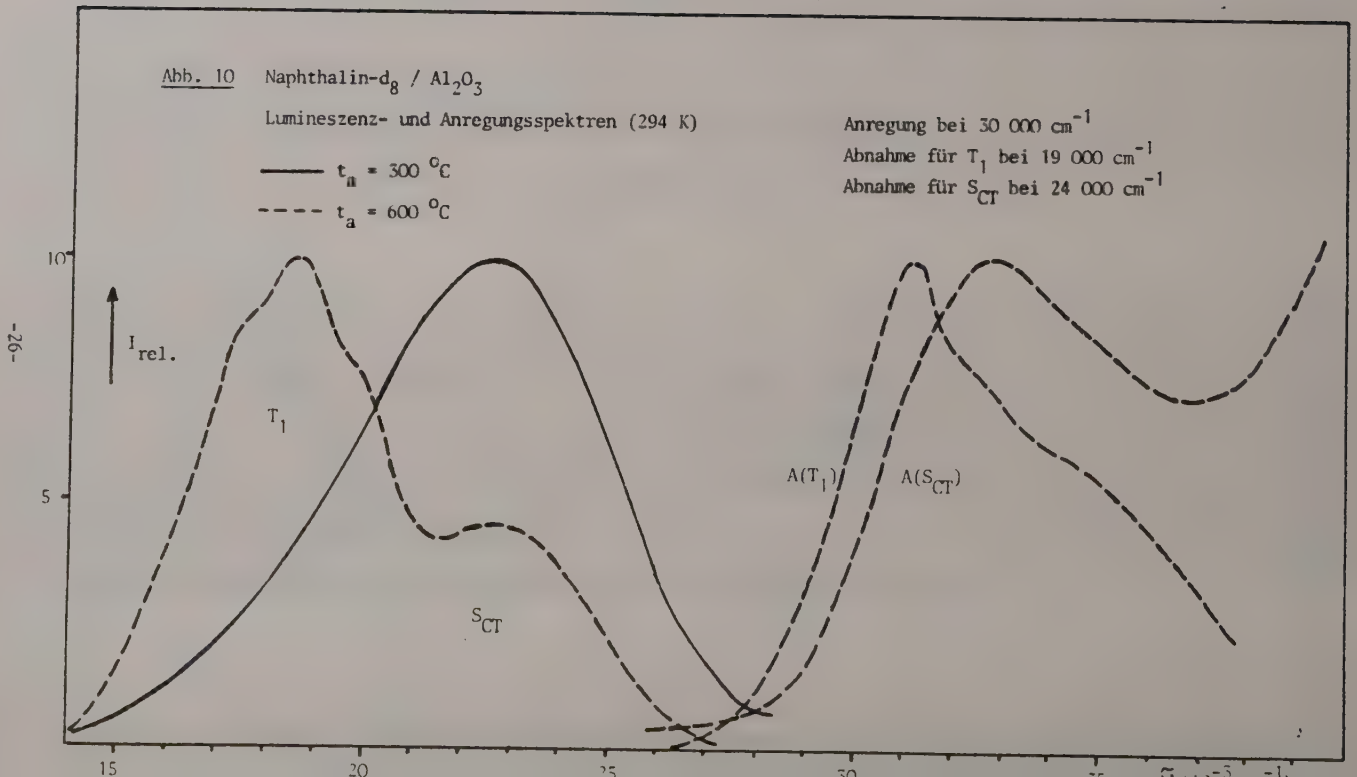


Abb. 10 Naphthalin-d_8 / Al_2O_3
Lumineszenz- und Anregungsspektren (294 K)
t_a = 300 °C
t_a = 600 °C
Anregung bei 30 000 cm^{-1}
Abnahme für T_1 bei 19 000 cm^{-1}
Abnahme für S_{CT} bei 24 000 cm^{-1}
$I_{rel.}$
10
5
T_1
S_{CT}
$A(T_1)$
$A(S_{CT})$
15
20
25
30

In den Tieftemperaturspektren (77 K) macht sich eine deutliche Abnahme der Phosphoreszenz-Schwingungsstruktur in der Probe mit t_a = 300 °C bemerkbar, wenn man zu längerwelliger Anregung übergeht (Abb. 11 a und b). Bei dieser Anregung sind sich die Lumineszenzspektren beider Proben sehr ähnlich und dem gleichen Zustand zuzuordnen (Abb. 11 b und c).

IV.2.2.Phenanthren - h_{10}

Phenanthren-h_{10} zeigt im Gegensatz zu Naphthalin-h_8 auch an der weniger aktiven Oberfläche bereits bei Raumtemperatur außer der S_1 - Fluoreszenz intensive Phosphoreszenz (T_1 in Abb. 12). Bei längerwelliger Anregung (gestrichelt gezeichnet) ist neben der intensiven, leicht strukturierten Phosphoreszenzbande auch die langwellige S_{CT}- Fluoreszenz erkennbar. Bei Übergang zu tiefen Temperaturen ändern sich die Intensitäten von T_1-und CT-Bande nur wenig (Abb. 13). Die längerwellig angeregte Lumineszenz des chemisorbierten Zustand (gestrichelt in Abb. 13) unterscheidet sich bei 77 K nicht wesentlich vom RT-Spektrum, lediglich die Schwingungsstruktur der Phosphoreszenz kommt deutlicher zum Vorschein.

Die Lumineszenzspektren des Phenanthrens am stärker aktivierten Al_2O_3 sind in Abb. 14 wiedergegeben. Die kurzwellige Anregung liefert keinen Hinweis mehr auf physisorbierte Moleküle. Bei langwelliger Anregung sind im Gegensatz zu Naphthalin keine auffälligen Intensitätsveränderungen in T_1 - und CT- Bande in Abhängigkeit von der Meßtemperatur zu verzeichnen.

Wie im Naphthalin bewirkt auch im Phenanthren die stärkere Aktivierung der Oberfläche eine Rotverschiebung der Phosphoreszenzbande (Abb. 15) gegenüber der Bandenlage im physisorbierten bzw. gelösten Molekül. Die O-O -Bande des physisorbierten Phenathrens ist bei 21 400 cm^{-1} zu erkennen die des chemisorbierten Phenanthrens bei 20 600 cm^{-1}.

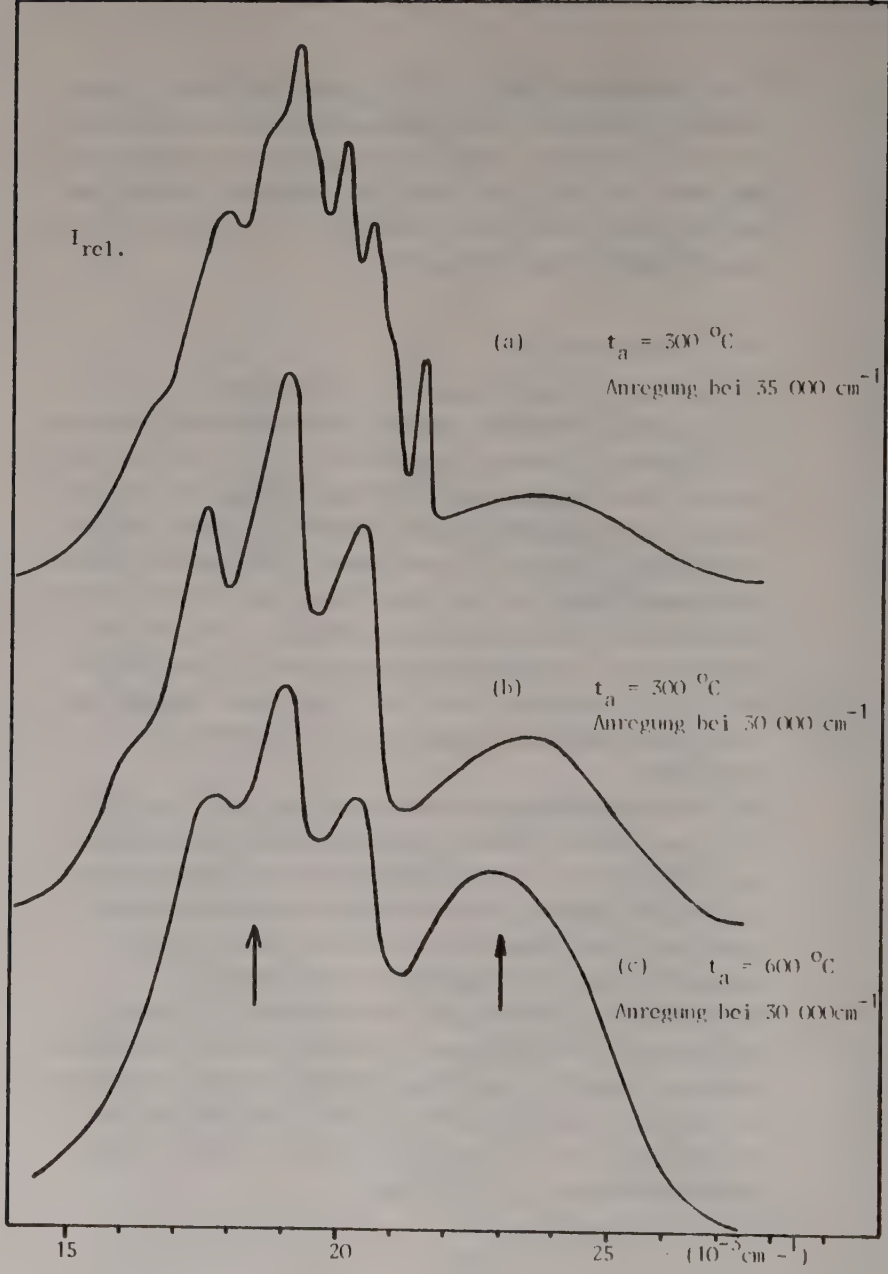


Abb. 11 Naphthalin-d_8 / Al_2O_3

Lumineszenzspektren (77 K)

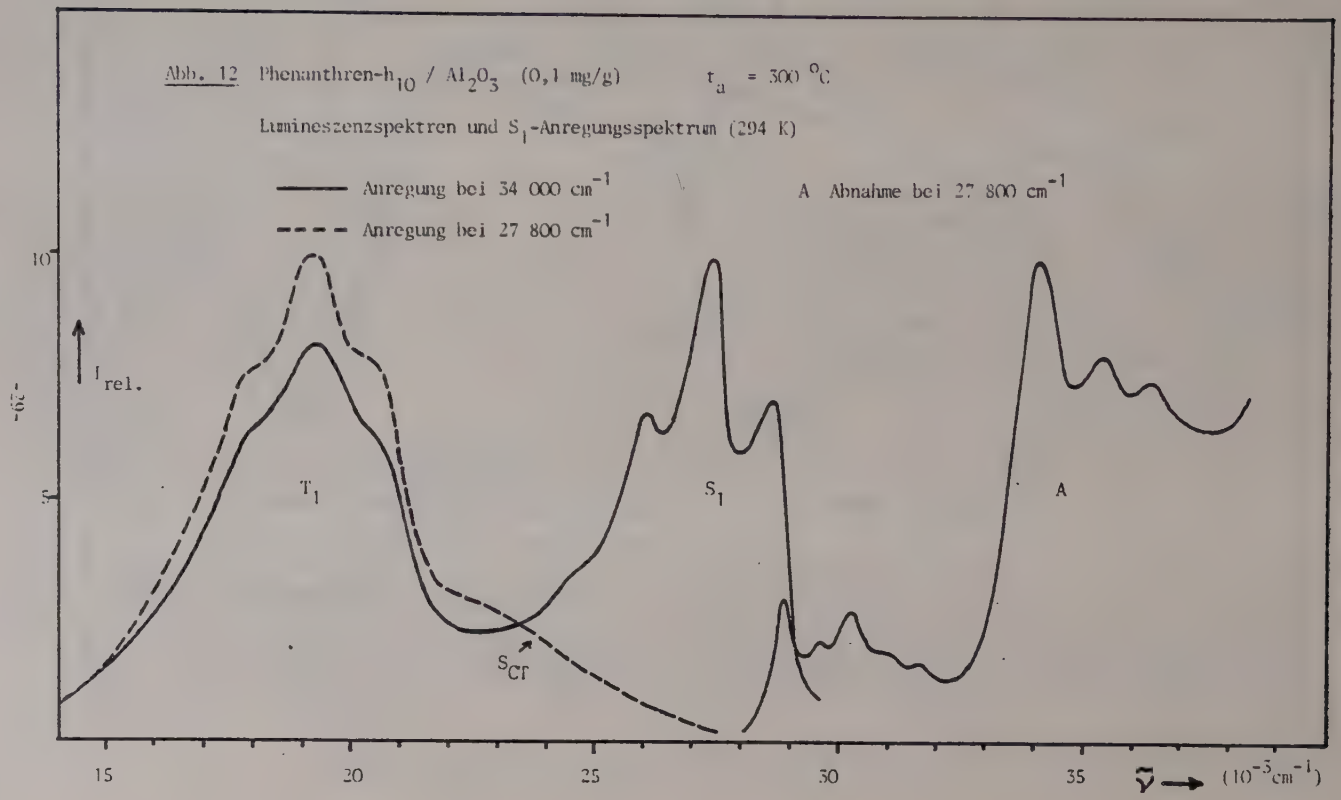


Abb. 12 Phenanthren-h10 / Al2O3 (0,1 mg/g) ta = 300 °C
Lumineszenzspektren und S1-Anregungsspektrum (294 K)
Anregung bei 34 000 cm-1
Anregung bei 27 800 cm-1
A Abnahme bei 27 800 cm-1
10
5
-29-
Irel.
T1
S1
A
SCT
15
20
25
30
35
ν̃ → (10-3cm-1)

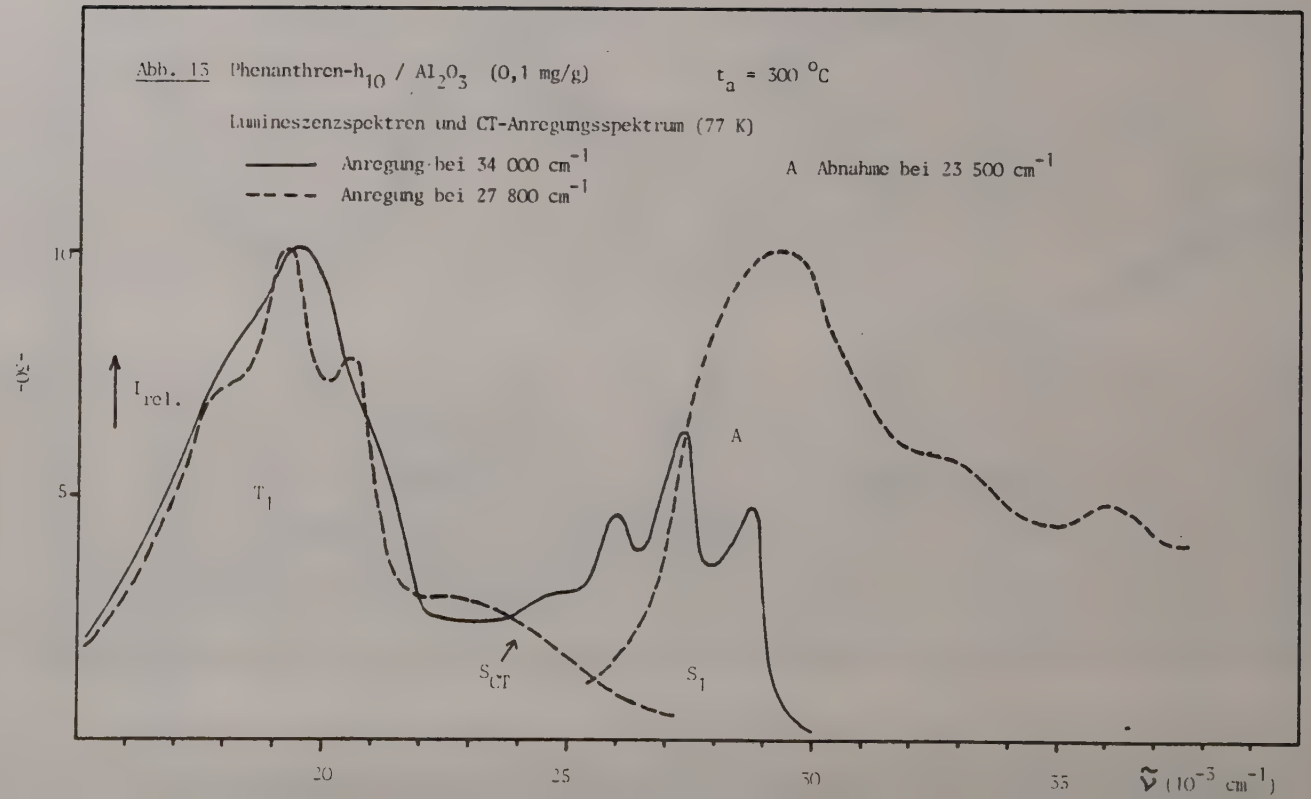


Abb. 13 Phenanthren-h10 / Al2O3 (0,1 mg/g) ta = 300 °C
Lumineszenzspektren und CT-Anregungsspektrum (77 K)
Anregung bei 34 000 cm-1
Anregung bei 27 800 cm-1
A Abnahme bei 23 500 cm-1
10
5
Irel.
T1
A
SCT
S1
20
25
30
35
ν̃ (10-3 cm-1)

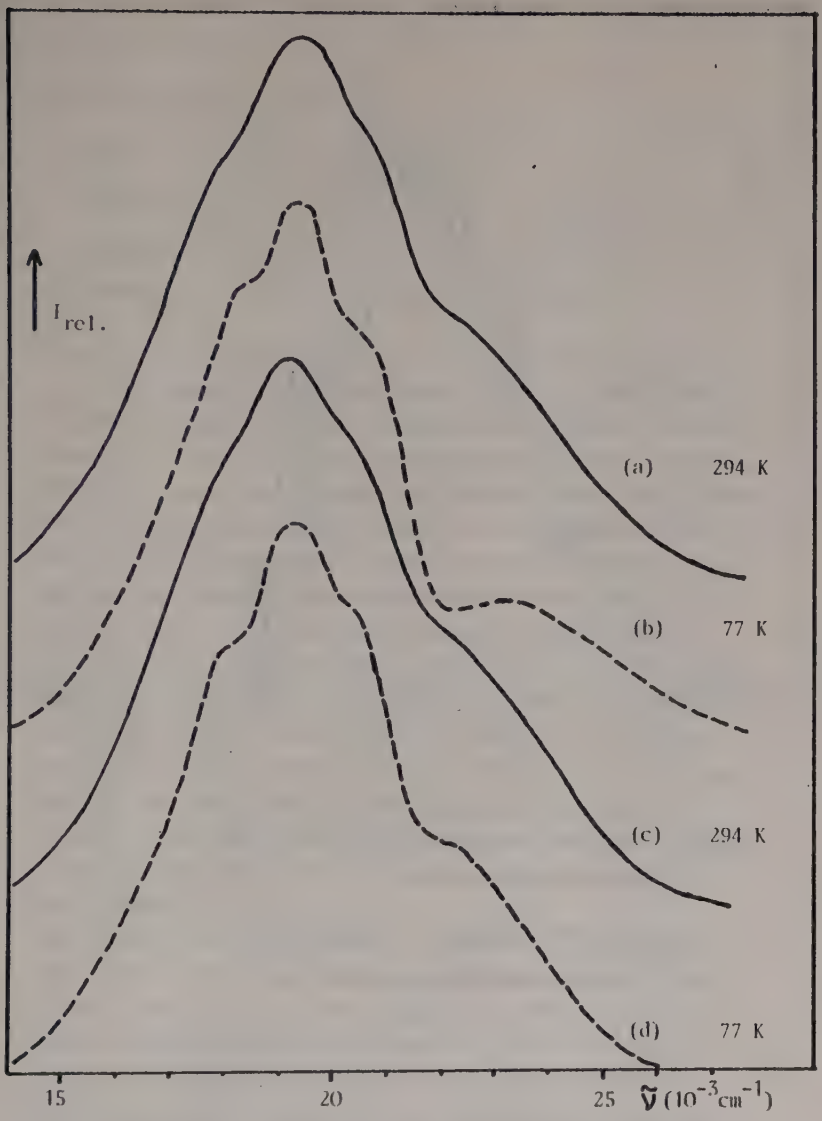


Abb. 14 Phenanthren-h_{10} / Al_2O_3 t_a = 600 °C
(0,1 mg/g)
Lumineszenzspektren
(a) und (b) Anregung bei 34 000 cm^{-1}
(c) und (d) Anregung bei 27 800 cm^{-1}

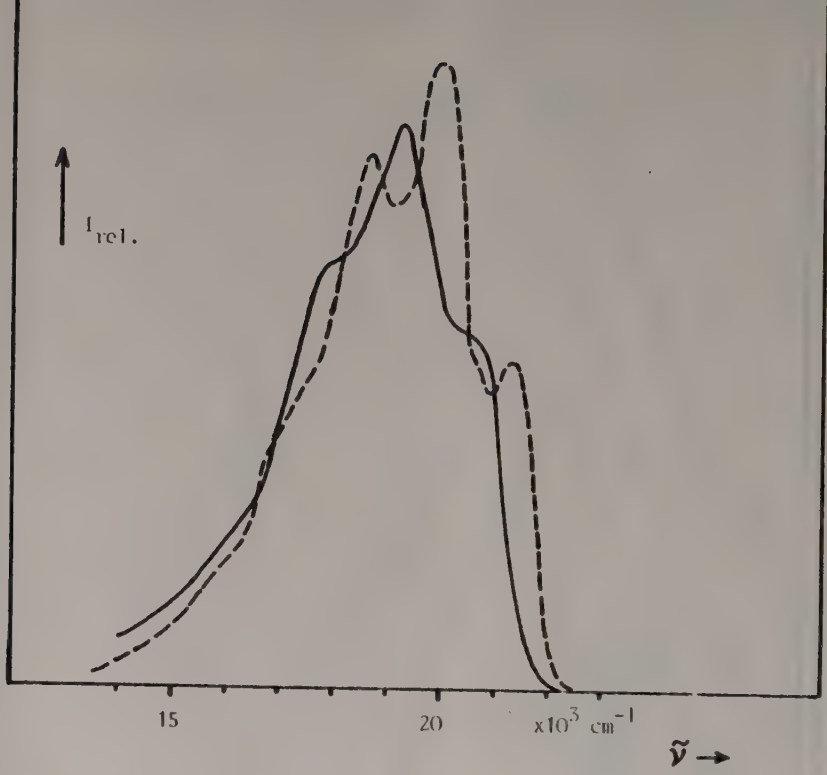


Abb. 15 Phenanthren-h_{10} / Al_2O_3 t_a = 300 °C
Phosphoreszenzspektren (77 K)

——— Anregung bei 27 800 cm^{-1}

– – – – Anregung bei 34 000 cm^{-1}

IV.2.3. Biphenyl-h_{10} und -d_{10}

Es wurden drei Systeme untersucht:

Biphenyl-h_{10} / Al_2O_3	0,2 mg/g	t_a = 300 °C
Biphenyl-d_{10} / Al_2O_3	0,2 mg/g	t_a = 300 °C
Biphenyl-d_{10} / Al_2O_3	0,2 mg/g	t_a = 600 °C

Das RT-Lumineszenzspektrum bei langwelliger Anregung und das S_{CT}-Anregungsspektrum des Biphenyl-h_{10} mit t_a = 300 °C sind in Abb. 16 gezeichnet (durchgezogene Linie). Bei kurzwelliger Anregung (o. Abb.) erscheint im Bereich von 29 000 - 34 000 cm^{-1} die wenig intensive S_1-Fluoreszenz des physisorbierten Moleküls. Das Anregungsspektrum dieser Lumineszenz (gestrichelte Kurve in Abb. 16) wurde aufgenommen, um die Lage des S_1-Zustands des Adsorpts mit geringer Oberflächenwechselwirkung abschätzen zu können. Dieses Anregungsspektrum weist ein Maximum bei 39 000 cm^{-1} und eine Schulter bei 36 000 cm^{-1} auf, die ein Hinweis auf die Lage der ^1L_b - Bande des Biphenyls sein könnte (s. Tab. 1 Seite 6). Das Maximum der Anregung für die langwellige Fluoreszenz liegt bei etwa 32 500 cm^{-1}, also in einem Bereich, der noch nicht zur Anregung des freien Biphenylmoleküls führt. Die beobachtete Lumineszenz ist also wie beim Naphthalin und Phenanthren dem chemisorbierten Zustand zuzuschreiben.

Die TT-Lumineszenz ist in Abb. 17 dargestellt. Die Phosphoreszenz (T_1) zeigt eine ausgeprägte Schwingungsstruktur mit einer relativ scharfen 0-0 - Bande bei 22 600 cm^{-1}. In EPA gelöstes Biphenyl zeigt diese Bande bei 23 000 cm^{-1} (17). Bemerkenswerte Unterschiede treten beim perdeuterierten Biphenyl gegenüber Biphenyl-h_{10} auf. Während die RT-Spektren bei langwelliger Anregung noch weitgehend ähnlich sind, tritt bei kurzwelliger Anregung auch die S_1-Fluoreszenz sehr intensiv in Erscheinung (gestrichelte Kurve in Abb. 18). Die auf der kurzwelligen Seite der CT-Fluoreszenz erkennbare Struktur rührt wahrscheinlich von einer Verunreinigung her. Den Spektrenverlauf bei 77 K liefert Abb. 19. Die 0-0 -Bande der Phosphoreszenz des physisorbierten Moleküls liegt bei

23 000 cm^{-1}, die des chemisorbiertens Moleküls bei 22 600 cm^{-1}. Die stärkere Aktivierung der Oberfläche macht sich auch beim Biphenyl-d_{10} im Spektrenverlauf bemerkbar. Bei t_a = 600 °C gibt es keinen Hinweis mehr auf pysisorbierte Moleküle (Abb.20). Bei 77 K ist die Phosphoreszenz seh intensiv. Die Intensitäten von S_{CT}-Bande und T_1-Bande werden offenbar von der Meßtemperatur beeinflußt (abb. 21). Die Anregungsspektren von Phosphoreszenz und CT-Fluoreszenz sind überraschenderweise um ca. 900 cm^{-1} gegeneinander verschoben (Abb. 22). Diese Verschiebung läßt sich so interpretieren, daß es auch innerhalb des chemisorbierten Zustands nicht zu einer einheitlichen Wechselwirkung der Moleküle mit der Oberfläche kommt.

IV.2.4. Fluoren-h_{10} und Triphenylen-h_{12}

Beide Verbindungen wurden an Al_2O_3 mit t_a = 300 °C adsorbiert. Obwohl sich die in EPA gelösten Moleküle durch hohe Quantenausbeuten der Phosphoreszenz auszeichnen, liefern die Lumineszenzuntersuchungen der adsorbierten Systeme nur schlecht auswertbare Ergebnisse. Vor allem in den Spektren des Triphenylens macht sich die Eigenlumineszenz des Al_2O_3 noch störend bemerkbar, weshalb hier auf die Wiedergabe verzichtet wird. Vermutlich werden beide Moleküle an weniger aktiven Oberflächen nur schlecht adsorbiert, obwohl sie einen ausreichenden Dampfdruck besitzen.

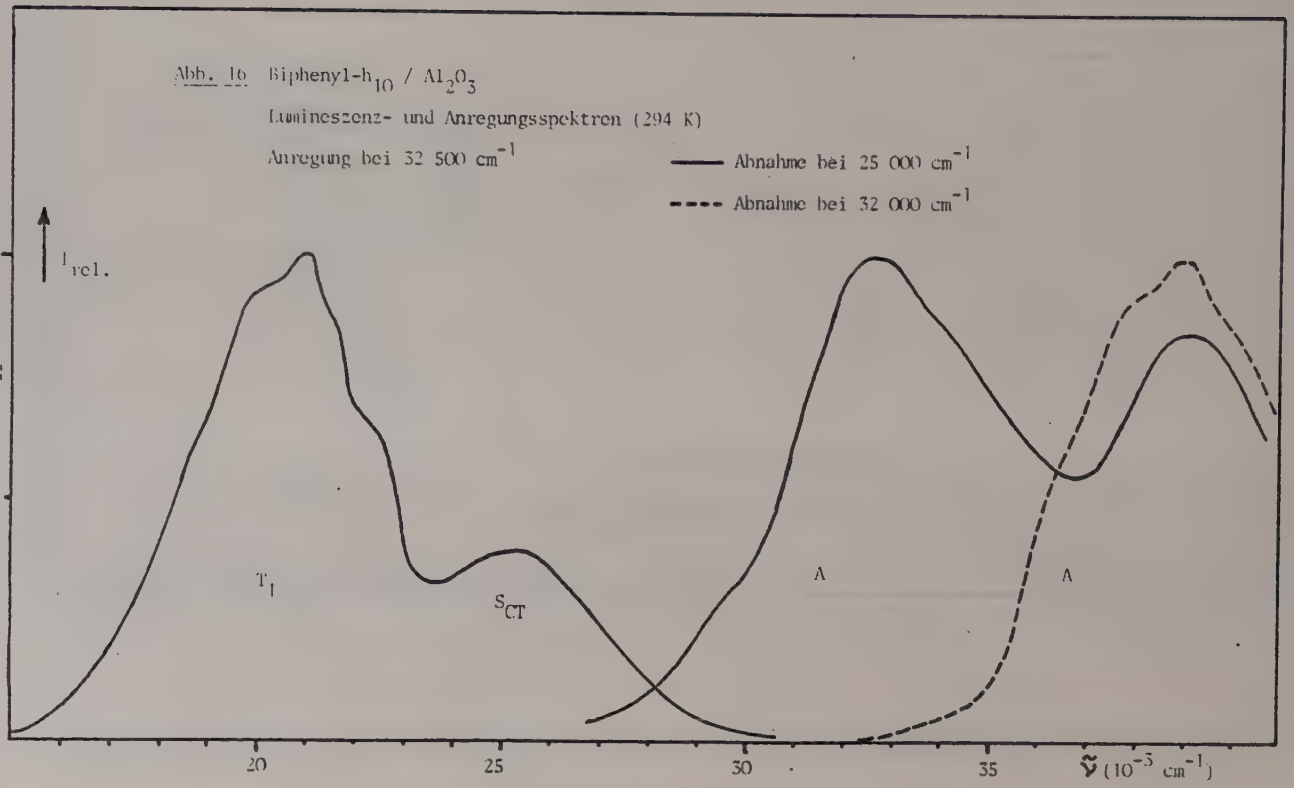


Abb. 16 Biphenyl-h_{10} / Al_2O_3
Lumineszenz- und Anregungsspektren (294 K)
Anregung bei 32 500 cm^{-1}
Abnahme bei 25 000 cm^{-1}
Abnahme bei 32 000 cm^{-1}
$I_{rel.}$
T_1
S_{CT}
A
A
20
25
30
35
$\tilde{\nu}$ (10^{-3} cm^{-1})

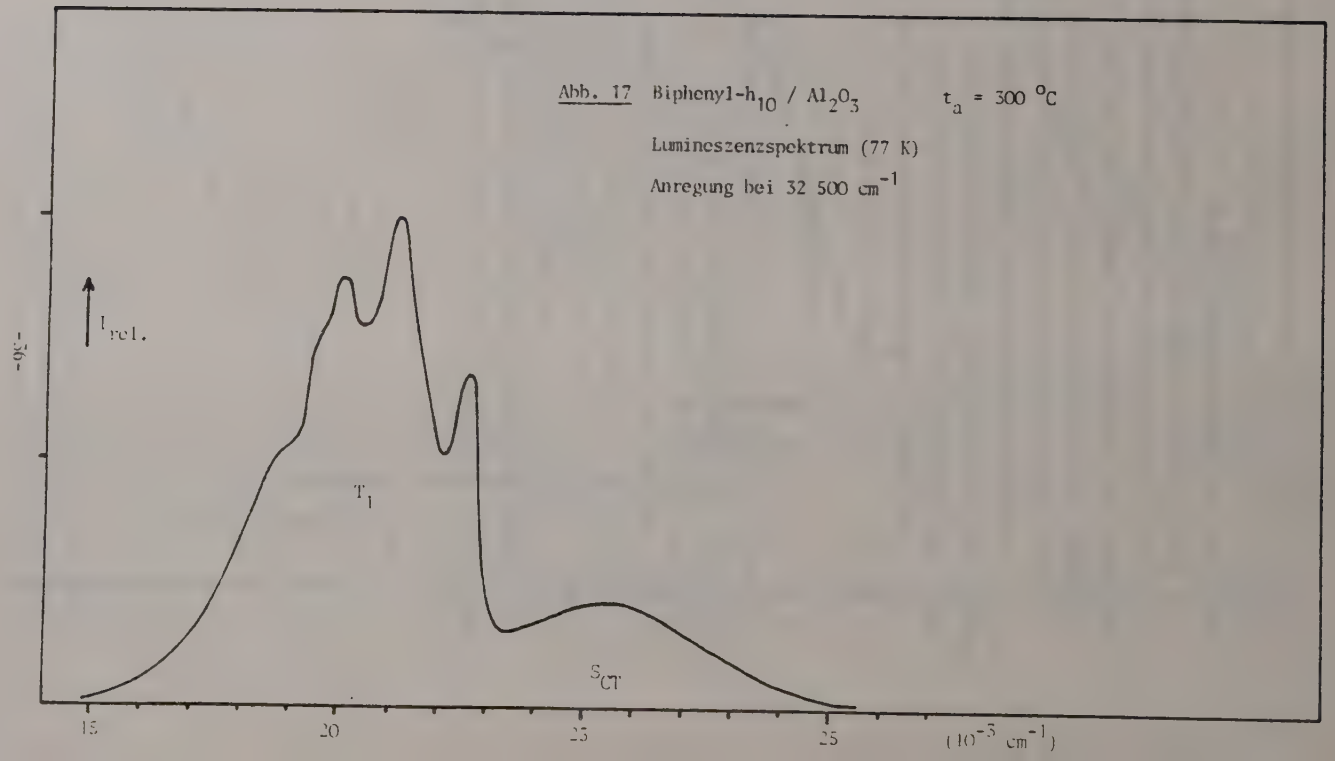


Abb. 17 Biphenyl-h_{10} / Al_2O_3 t_a = 300 °C

Lumineszenzspektrum (77 K)

Anregung bei 32 500 cm^{-1}

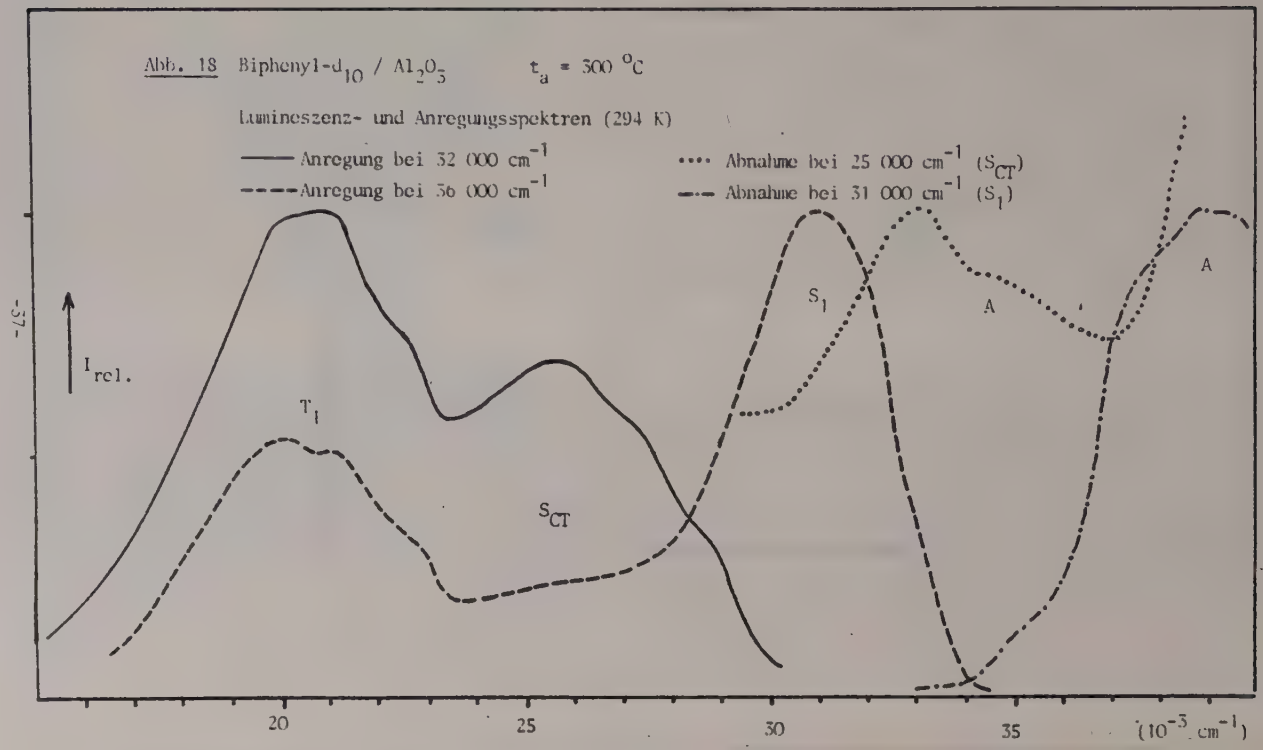


Abb. 18 Biphenyl-d_{10} / Al_2O_3 t_a = 300 °C
Lumineszenz- und Anregungsspektren (294 K)
Anregung bei 32 000 cm^{-1}
Anregung bei 36 000 cm^{-1}
Abnahme bei 25 000 cm^{-1} (S_{CT})
Abnahme bei 31 000 cm^{-1} (S_1)
$I_{rel.}$
T_1
S_{CT}
S_1
A
A
20
25
30
35
(10^{-3} cm^{-1})

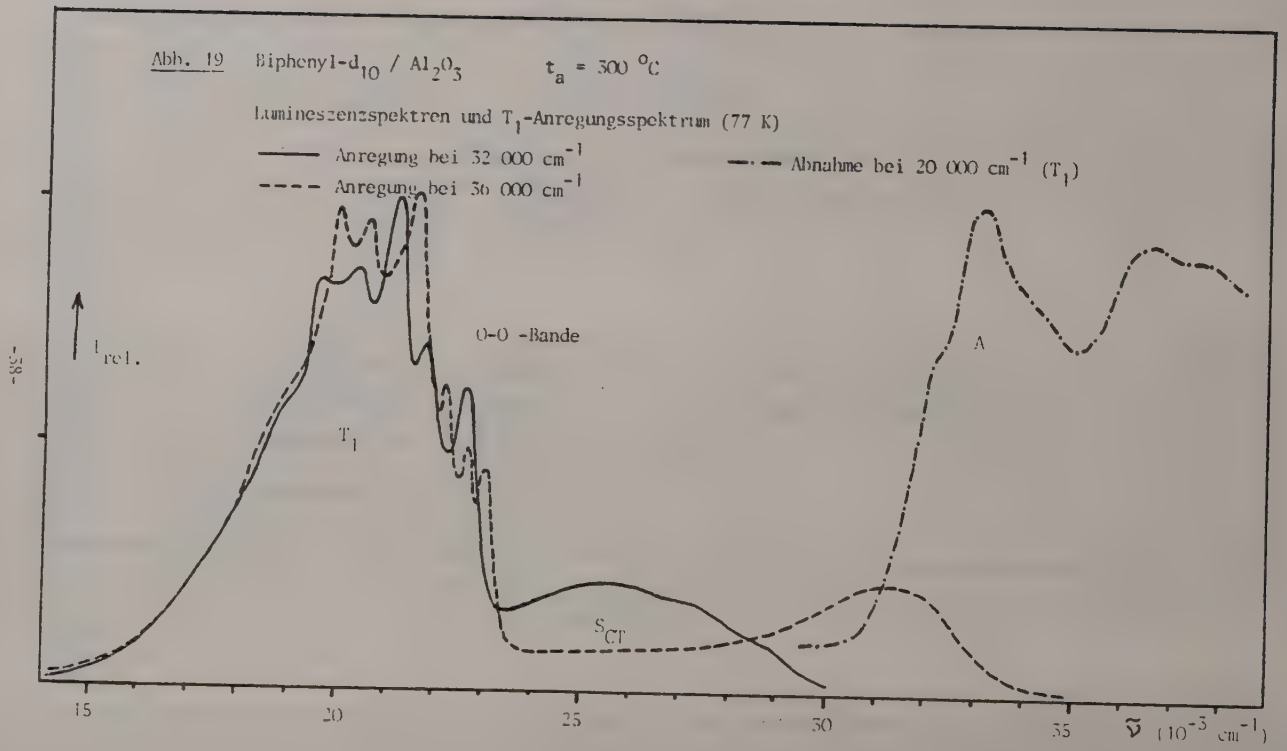


Abb. 19 Biphenyl-d_{10} / Al_2O_3 t_a = 300 °C
Lumineszenzspektren und T_1-Anregungsspektrum (77 K)
Anregung bei 32 000 cm^{-1}
Anregung bei 30 000 cm^{-1}
Abnahme bei 20 000 cm^{-1} (T_1)
$I_{rel.}$
0-0 -Bande
T_1
A
S_{CT}
15
20
25
30
35
$\tilde{\nu}$ (10^{-3} cm^{-1})

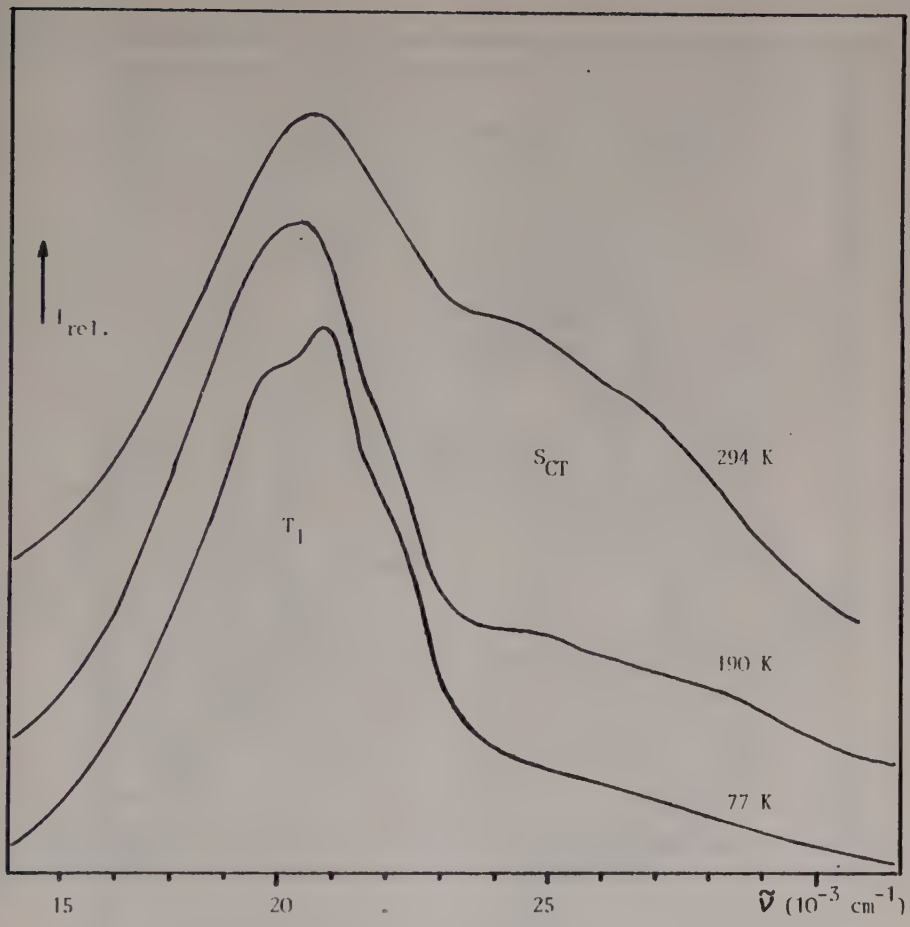


Abb. 20 Biphenyl-d_{10} / Al_2O_3 t_a = 600 °C

Lumineszenzspektren bei verschiedenen Temperaturen

Anregung bei 36 000 cm^{-1}

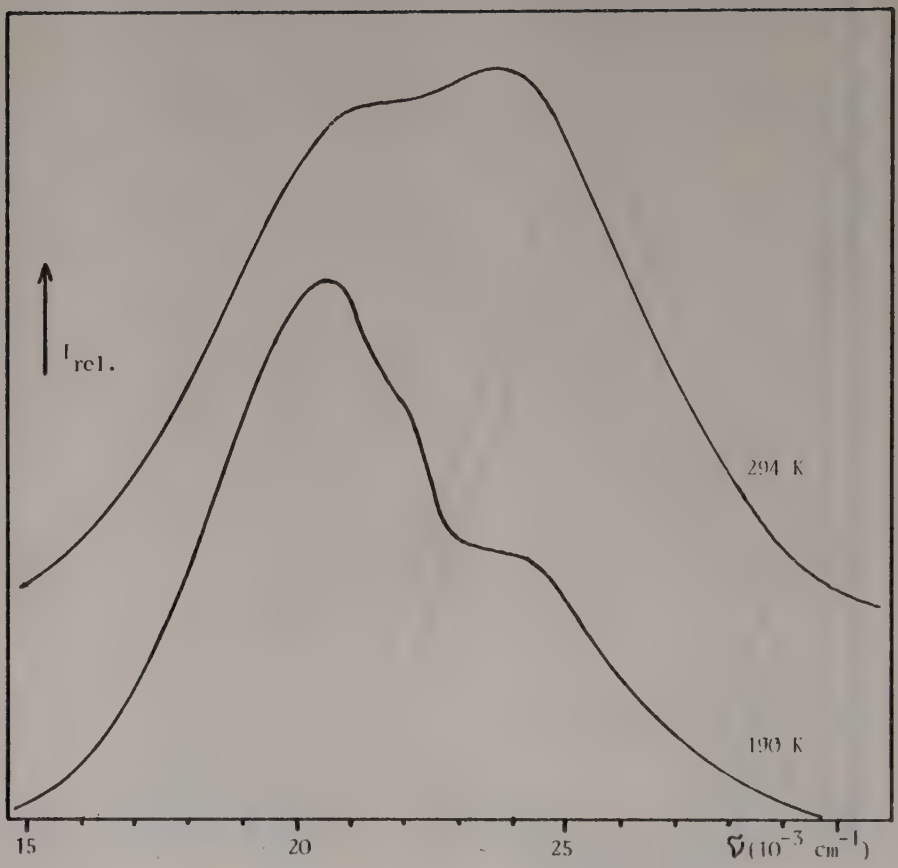


Abb. 21 Biphenyl-d_{10} / Al_2O_3 t_a = 600 °C
Lumineszenzspektren bei 294 K und 190 K
Anregung bei 32 000 cm^{-1}

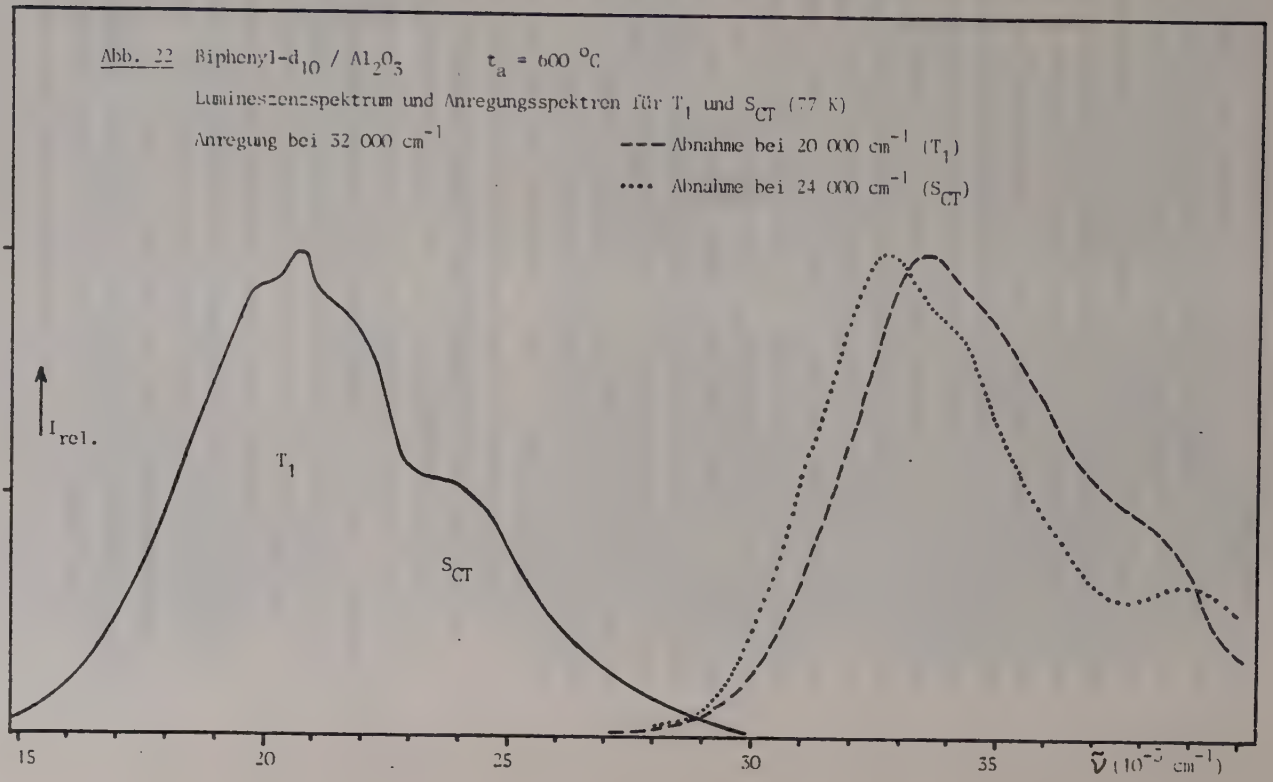


Abb. 22 Biphenyl-d_{10} / Al_2O_3 t_a = 600 °C
Lumineszenzspektrum und Anregungsspektren für T_1 und S_{CT} (77 K)
Anregung bei 32 000 cm^{-1}
--- Abnahme bei 20 000 cm^{-1} (T_1)
···· Abnahme bei 24 000 cm^{-1} (S_{CT})
$I_{rel.}$
T_1
S_{CT}
15
20
25
30
35
$\tilde{\nu}$ (10^{-3} cm^{-1})

IV.2.5. Diskussion

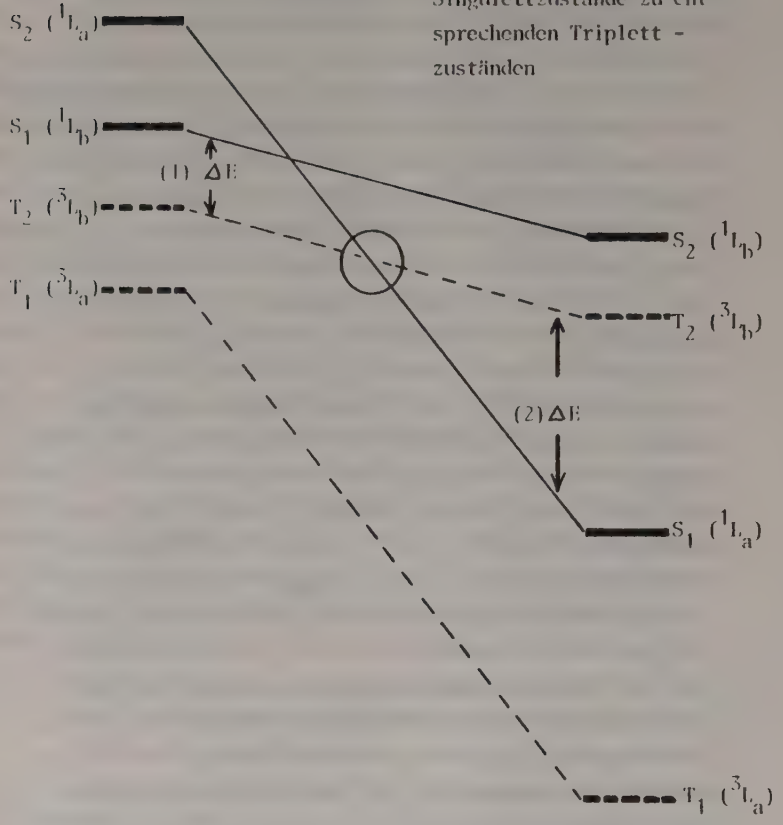
Die in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Lumineszenz- und Anregungsspektren haben die deutliche Veränderung demonstriert, die der adsorbierte Zustand bei den Molekülen gegenüber dem gelösten Zustand bewirkt. Die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Molekül führt zum Auftreten einer neuen Fluoreszenzbande (S_{CT}), die gegenüber der Fluoreszenz (S_1) des gelösten oder physisorbierten Moleküls stark rotverschoben ist und keinerlei Schwingungsstruktur aufweist. Die Deutung dieser Bande als CT-Bande ist von Erbse (5) bereits an verschiedenen Naphthalin-Systemen ausführlich diskutiert worden. An dieser Stelle soll daher vor allem der Einfluß der Oberflächenaktivität auf die Lumineszenzspektren, insbesondere auf das Verhältnis von CT-Fluoreszenz zu Phosphoreszenz, besprochen werden. Während die CT-Fluoreszenz chemisorbierter Moleküle gegenüber der S_1-Fluoreszenz physisorbierter Moleküle eine Rotverschiebung von einigen tausend Wellenzahlen erfahren kann, ist die Phosphoreszenz höchstens um 400 - 1000 cm^{-1} rotverschoben. In Tabelle 4 sind die Bandenlagen für S_1, S_{CT} und T_1 zusammengestellt.

Tabelle 4 : Lage der Lumineszenzbanden in physisorbierten und chemisorbierten Aromaten (in cm^{-1})

	Naphthalin	Phenanthren	Biphenyl
S_1 (Anregungsmaximum)	32 300	28 600	34 100
S_{CT} (geschätzer 0-0-Übergang)	27 500	26 000	28 000
T_1 (Physisorption, 0-0-Bande)	21 300	21 600	23 000
T_1 (Chemisorption, 0-0-Bande)	20 500	20 600	22 600

Im Gegensatz zur CT-Fluoreszenz weist die Phosphoreszenz chemisorbierter Moleküle noch Schwingungsstruktur auf, wenn auch in geringerem Maße als physisorbierte Moleküle oder Moleküle in glasig erstarrtem Lösungsmittel.
Eine auffällige Beeinflußbarkeit des Intensitätsverhältnisses von CT-Fluoreszenz zu Phosphoreszenz durch Oberflächenaktivität und Meßtemperatur trat bei Naphthalin-h_8 zu Tage. Während sich im Phenanthren-h_{10} an der Intensität der CT-Bande keine wesentlichen Änderungen in Abhängigkeit von Ausheiztemperatur t_a und Meßtemperatur T bemerkbar machten, traten beim Naphthalin-h_8 drastische Veränderungen ein, wenn man entweder die Probe mit t_a = 600 °C bei verschiedenen Meßtemperaturen (im Bereich von 77 - 350 K) untersuchte oder aber die Tieftemperaturspektren der Proben mit t_a = 300 bzw. 600 °C miteinander verglich (Abb. 5 und 6). Diese Beobachtungen lassen Schlüsse über das Ausmaß des ISC vom Singulett- ins Triplett-System zu. So wird die Intensität der Fluoreszenz u.a. davon beeinflußt, ob der Vorgang des ISC $S_1 \rightsquigarrow T$ relativ zum strahlenden Übergang $S_1 \longrightarrow S_o$ schnell oder langsam verläuft. Eine hohe Quantenausbeute q_{ISC} und damit Konkurrenz zur Fluoreszenz ist dann zu erwarten, wenn der Energieabstand ΔE zwischen den beteiligten S- und T- Zuständen nicht zu groß ist. Für die meisten aromatischen Kohlenwasserstoffe liegen die experimentell ermittelten Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_{ST} dieses strahlungslosen Prozesses in der gleichen Größenordnung wie die Geschwindigkeitskonstanten k_F der Fluoreszenz ($\sim 10^6 - 10^9\ s^{-1}$), d.h. daß der strahlungslose Übergang vom Singulett- ins Triplett-System mit der Fluoreszenz konkurrieren kann. Zum besseren Verständnis der Vorgänge in den untersuchten adsorbierten Molekülen sollen einige Daten über gelöste Aromaten zum Vergleich herangezogen werden. In den höher kondensierten Aromaten ändern sich die Energien der Singulett- und zugehörigen Triplett-Zustände mit zunehmender Annellierung in charakteristischer Weise. Dies soll an der Folge Naphthalin → Anthracen → Tetracen mit Hilfe der Abb. 23 veranschaulicht werden.

Abb. 23 Relative Lage angeregter Singulettzustände zu entsprechenden Triplett - zuständen



	Fall (1)	Übergangsfall	Fall (2)
	ΔE (S_1-T_2) klein, >0	ΔE (S_1-T_1) klein, $\gtrless 0$	ΔE (S_1-T_2) <0 und ΔE (S_1-T_1) groß
Beispiele	Naphthalin	Anthracen	Tetracen

Die Erniedrigung der Übergangsenergien wirkt sich in dieser Reihe stärker bei den ^1L_a-und ^3L_a - Zuständen als bei den ^1L_b - und ^3L_b - Zuständen aus. In Tetracen als einem Extrem (Fall 2) liegt der erste angeregte Singulett-Zustand $S_1(^1L_a)$ niedrieger als der $T_2(^3L_b)$ - Zustand. In Naphthalin als anderem Extrem (Fall 1) liegen sowohl T_1 als auch T_2 niedriger als $S_1(^1L_b)$. Anthracen bildet einen Übergangsfall. Hier liegt das Triplett $T_2(^3L_b)$ in unmittelbarer Nähe des S_1-Zustands und kann beispielsweise durch Substitution oder Lösungsmitteleinfluß höher oder tiefer als S_1 liegen.

Die relative Lage von angeregtem Singulett S_1 zum nächsten Triplett ist von wesentlichem Einfluß auf die Quantenausbeuten q_F, q_P und q_{ST}. So wird im Tetracen nur Fluoreszenz, im Naphthalin dagegen auch eine beträchtliche Phosphoreszenz beobachtet. Für Naphthalin werden die Geschwindigkeitskonstanten für temperaturunabhängiges ISC mit $k_{ST} = 5x10^6\ s^{-1}$ und für Fluoreszenz mit $k_F^o = 2x10^6\ s^{-1}$ angegeben (25), d.h., daß beide Vorgänge miteinander konkurrieren können. Die hohe Geschwindigkeitskonstante $k_{ST}^o = 5x10^7\ s^{-1}$ für Anthracen (20) wird so erklärt (21), daß das ISC in einen T_2 -Zustand führt, der nahezu isoenergetisch mit dem S_1 -Zustand ist ($\Delta E \sim 800\ cm^{-1}$). In Anthracen wird allerdings keine Phosphoreszenz beobachtet, da der Abstand ΔE zwischen niedrigstem Triplettzustand ($T_1 = {}^3L_a = 14\ 700\ cm^{-1}$) und Singulettgrundzustand S_o (^1A) relativ klein und damit ISC $T_1 \rightsquigarrow S_o$ groß ist. Unterschiedliche Quantenausbeuten der Fluoreszenz erhält man für kristallisiertes ($q_f = 0{,}95$) und gelöstes ($q_F = 0{,}3$) Anthracen (18). In Lösung kann das ISC $S_1 \rightsquigarrow T_2$ mit der Fluoreszenz konkurrieren, da $T_2(^3L_b)$ bei 25 900 cm^{-1} und damit nur wenig unter S_1 (= $^1L_a = 26\ 700\ cm^{-1}$) liegt. Im Anthracen-Kristall liegt aber S_1 bei 24 190 cm^{-1} und somit niedrieger als T_2 doch immer noch weit über T_1.

An verschiedenen Aromaten wird eine Temperaturabhängigkeit des ISC vom Singulett- ins Triplettsystem gefunden. Die Geschwindigkeitskonstante k_{ST} dieses Übergangs läßt sich als Summe eines temperaturunabhängigen und eines temperaturab-

hängigen Terms darstellen läßt, analog zu Gl.(18) ,(S. 11):

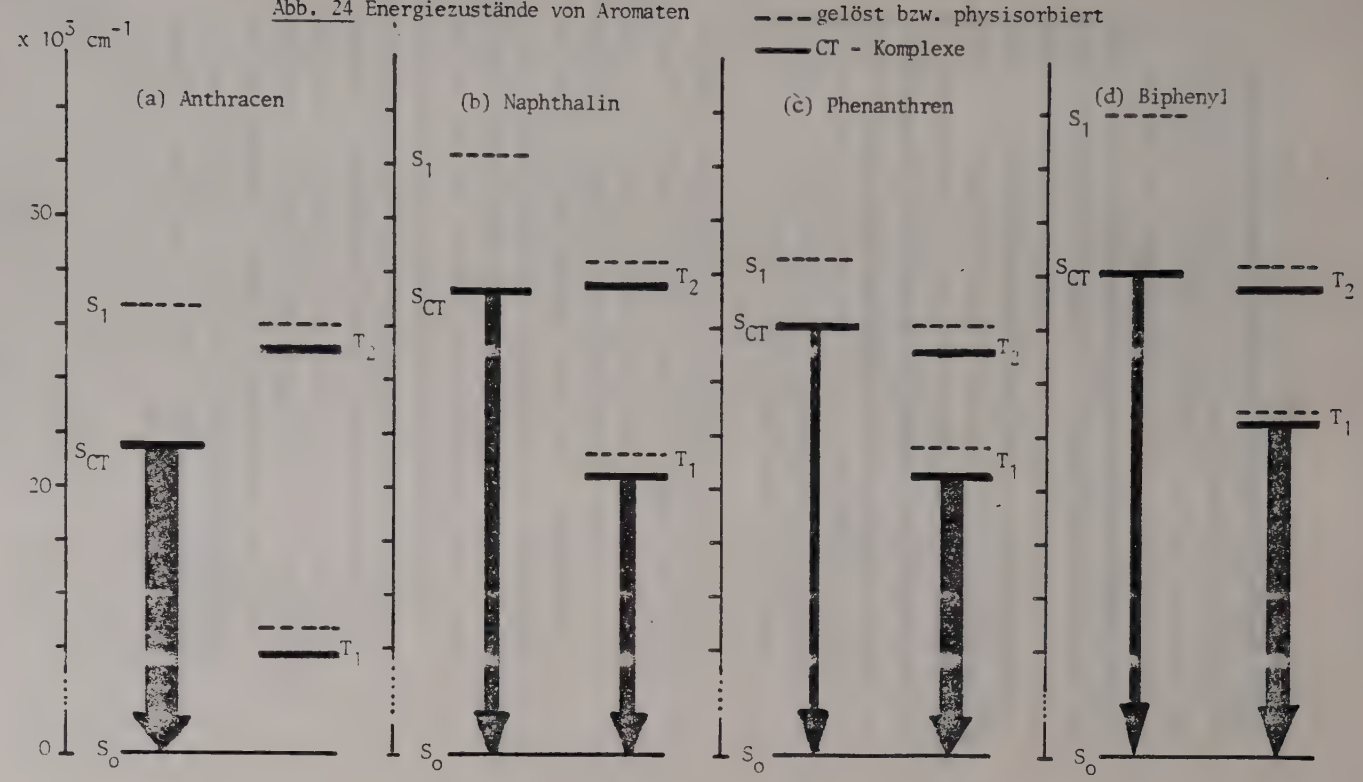
$$k_{ST} = k_{ST}^{o} + A \exp(-E_a/kT)$$

So beträgt beispielsweise die Aktivierungsenergie E_a für 9,10 - Dibromanthracen 1574 cm^{-1} (22). Da der T_2-Zustand um den gleichen Betrag höher liegt als der S_1-Zustand, wird die Temperaturabhängigkeit von k_{ST} auf die leichte Besetzbarkeit des Tripletts T_2 zurückgeführt. Auf der Grundlage dieser Erläuterungen sollen nun die Verhältnisse in adsorbierten Systemen mit Hilfe von Abb. 24 erläutert werden. Anthracen, adsorbiert an γ-Al_2O_3, zeigt keine Phosphoreszenz, sondern eine breite,strukturlose Bande (S_{CT}) mit einem Maximum bei etwa 21 500 cm^{-1}. Die Energie des zugehörigen Elektronenübergangs ist somit etwa 5 000 cm^{-1} kleiner als die des $S_1 \longrightarrow S_o$ -Übergangs. Aus der hohen Fluoreszenzquantenausbeute (stark ausgezogener Pfeil in Abb. 24) kann man schließen, daß eine Besetzung von T_2 nicht möglich ist und k_{ST} klein ist, zumal auch T_1 um ca. 7 000 cm^{-1} niedriger als S_1 liegt.

Die Verringerung des Intensitätsverhältnisses von CT - Fluoreszenz zu Phosphoreszenz bei Raumtemperatur gegenüber dem Wert bei Tieftemperatur läßt sich in ganz ähnlicher Weise deuten wie die temperaturabhängige Änderung der Fluoreszenzquantenausbeute beim 9,10 -Dibromanthracen: Vermutlich liegt in geringem Abstand über dem S_{CT} -Zustand ein Triplett-Zustand (T_2 in Abb. 24), der bei Temperaturerhöhung am ISC beteiligt wird. Geringfügige Veränderungen in der Lage von S_{CT} und T_2 zueinander, wie z.B. durch unterschiedliche Aktivität der Oberflächen bei t_a = 300 °C bzw. 600 °C hervorgerufen, können sich daher beim adsorbierten Naphthalin in charakteristischer Weise am Intensitätsverhältnis von CT-Fluoreszenz zu Phosporeszenz bemerkbar machen (23).

Beim Phenanthren und Biphenyl wird das Verhältnis von CT-Fluoreszenz zu Phosphoreszenz nicht wesentlich von Temperatur und Oberflächenaktivität beeinflußt. Da die Phosphoreszenz sowohl an der Oberfläche mit t_a = 300 °C wie t_a = 600 °C sehr intensiv ist, liegt S_{CT} in beiden

Abb. 24 Energiezustände von Aromaten



Fällen höher als T_2. In den adsorbierten Systemen bildet demnach Naphthalin einen Übergangsfall zwischen den Extremen Phenanthren und Biphenyl einerseits und Anthracen anderseits, ganz analog zu den oben beschriebenen Fällen der gelösten Moleküle Naphthalin, Anthracen und Tetracen.
Näheren Aufschluß über die energetischen Verhältnisse in adsorbierten Systemen können Untersuchungen über eine mögliche Temperaturabhängigkeit der CT-Fluoreszenzabklingzeiten beim Naphthalin sowie Untersuchungen über T-T - Absorptionsspektren der Adsorbate bringen, die derzeit von Keßler (24) durchgeführt werden.
Auf das Intensitätsverhältnis CT-Fluoreszenz/Phosphoreszenz soll bei der Diskussion der Phosphoreszenzabklingzeiten noch einmal eingegangen werden.

IV.3. Kinetik der Triplett-Desaktivierung adsorbierter Aromaten

IV.3.1. Phosphoreszenzabklingkurven

Zur Aufnahme der Abklingkurven I = f(t) wurde bei mono - chromatischer Anregung in den gleichen Wellenlängenbereichen eingestrahlt wie bei der Spektrenregistrierung. Bei streng exponentiellem Abklingen sollten die Graphen der Funktionen ln I = f(t) Geraden ergeben (Gl. 9, Seite 10). In den Ab - bildungen 25 bis 28 sind die Abklingkurven der verschiedenen Adsorbate bei 77 K und langwelliger Anregung wiedergegeben. Die Systeme des adsorbierten Phenanthrens und Biphenyls verhalten sich bei Tieftemperatur noch annähernd exponentiell: Die Abweichungen von den durch Ausgleichsrechnung aus dem Anfangsteil der Abklingkurven bestimmten Geraden sind auch nach längeren Meßzeiten (etwa 6-8 sec) noch relativ gering (Abb. 25 und 26). In den Naphthalin-Systemen werden die Abweichungen vom exponentiellen Verlauf schon nach relativ kurzen Meßzeiten (ca. 3 sec) deutlich sichtbar (Abb. 27). Auch nicht annähernd exponentiell verhalten sich die Adsorbate des Fluorens und Triphenylens (Abb.28).
Am Beispiel der Phenanthren-Systeme soll veranschaulicht werden, daß mit steigender Meßtemperatur bei allen Adsorbaten zunehmend stärkere Abweichungen vom exponentiellen Kurvenverlauf auftreten. In den Abbildungen 29 und 30 sind die Abklingkurven des chemisorbierten Phenanthrens mit t_a = 300 bzw. 600 °C bei jeweils vier Meßtemperaturen gezeichnet, in Abbildung 31 die des physisorbierten Moleküls. Man erkennt deutlich, daß auch bei 77 K , vor allem bei Physisorption, stärkere Abweichungen vom rein exponentiellen Abklingen auftreten können. Die Abweichungen vom exponentiellen Zeitgesetz bei den Abklingkurven chemisorbierter Moleküle lassen darauf schließen, daß hier auch die Chemisorption nicht als einheitlicher Zustand zu verstehen ist.

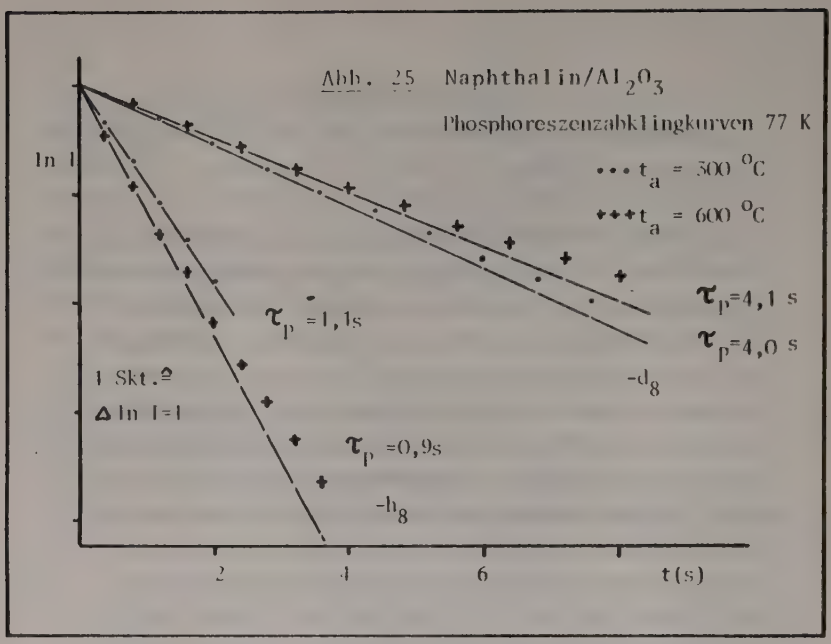


Abb. 25 Naphthalin/Al_2O_3
Phosphoreszenzabklingkurven 77 K
ln I
••• t_a = 300 °C
+++ t_a = 600 °C
τ_p=4,1 s
τ_p=4,0 s
τ_p =1,1s
-d_8
1 Skt.≙
Δ ln I=1
τ_p =0,9s
-h_8
2
4
6
t(s)

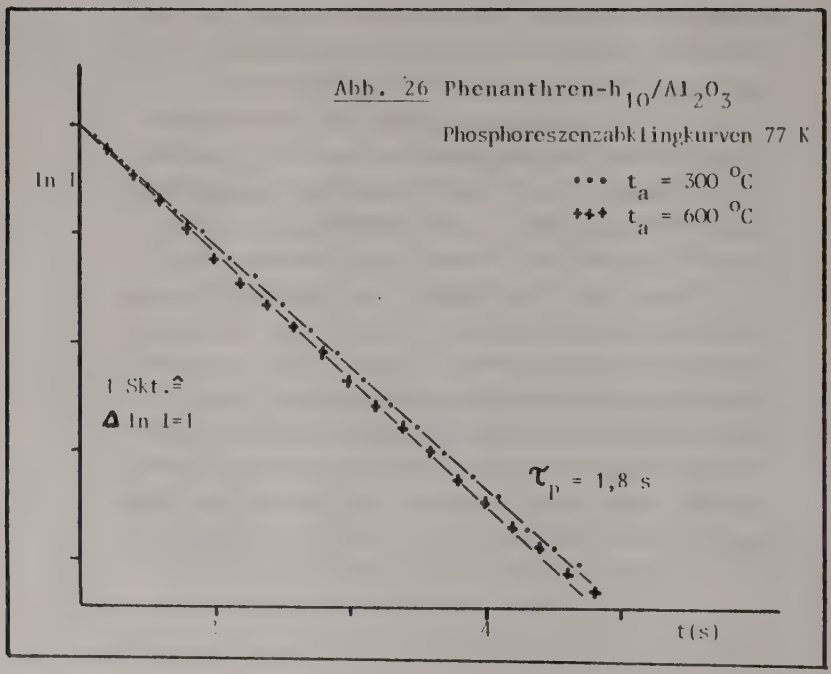


Abb. 26 Phenanthren-h_{10}/Al_2O_3
Phosphoreszenzabklingkurven 77 K
ln I
••• t_a = 300 °C
+++ t_a = 600 °C
1 Skt.≙
Δ ln I=1
τ_p = 1,8 s
4
t(s)

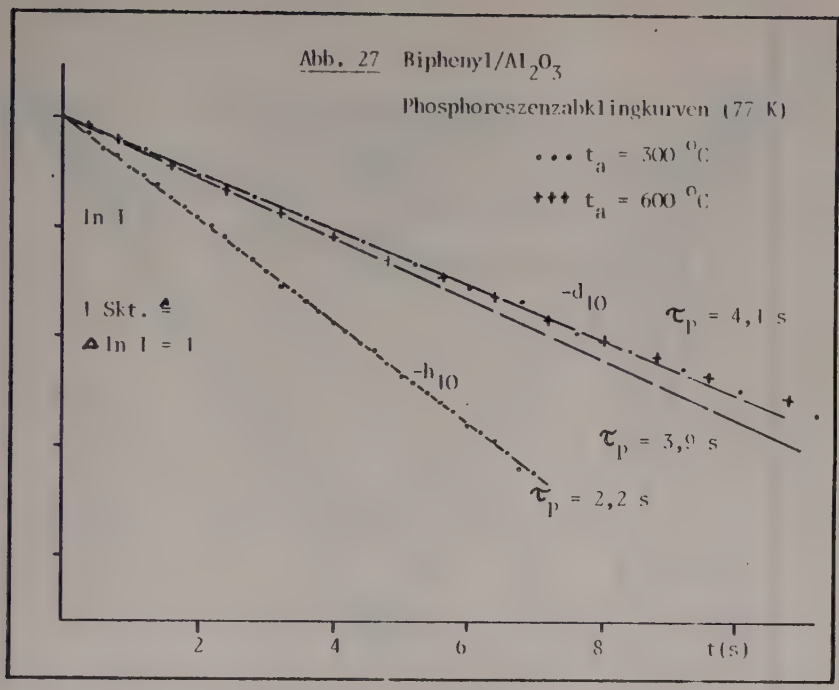


Abb. 27 Biphenyl/Al_2O_3
Phosphoreszenzabklingkurven (77 K)
• • • t_a = 300 °C
+++ t_a = 600 °C
ln I
1 Skt. ≙
Δ ln I = 1
$-d_{10}$
τ_p = 4,1 s
$-h_{10}$
τ_p = 3,9 s
τ_p = 2,2 s
2
4
6
8
t(s)

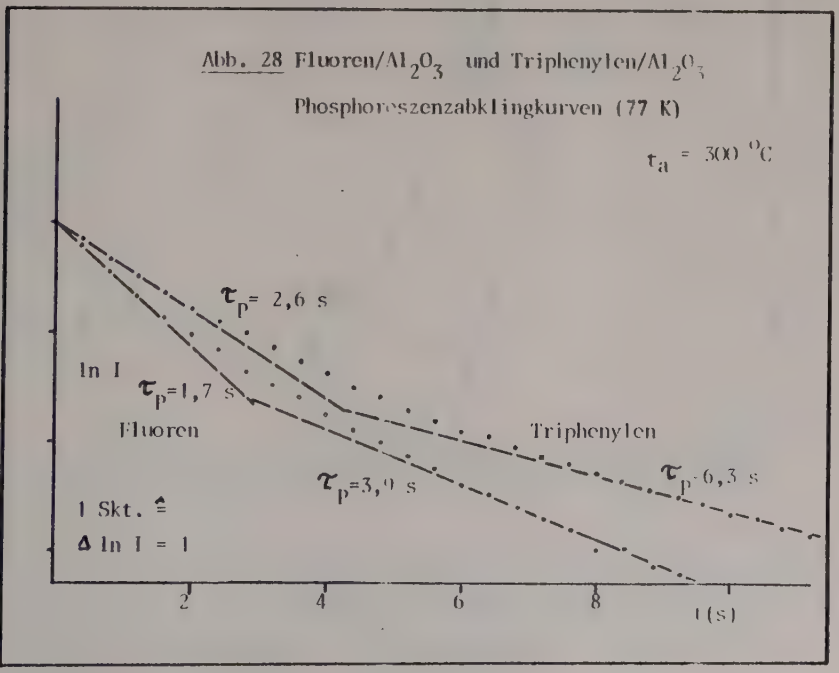


Abb. 28 Fluoren/Al_2O_3 und Triphenylen/Al_2O_3
Phosphoreszenzabklingkurven (77 K)
t_a = 300 °C
τ_p= 2,6 s
ln I
τ_p=1,7 s
Fluoren
Triphenylen
τ_p=3,9 s
τ_p=6,3 s
1 Skt. ≙
Δ ln I = 1
2
4
6
8
t(s)

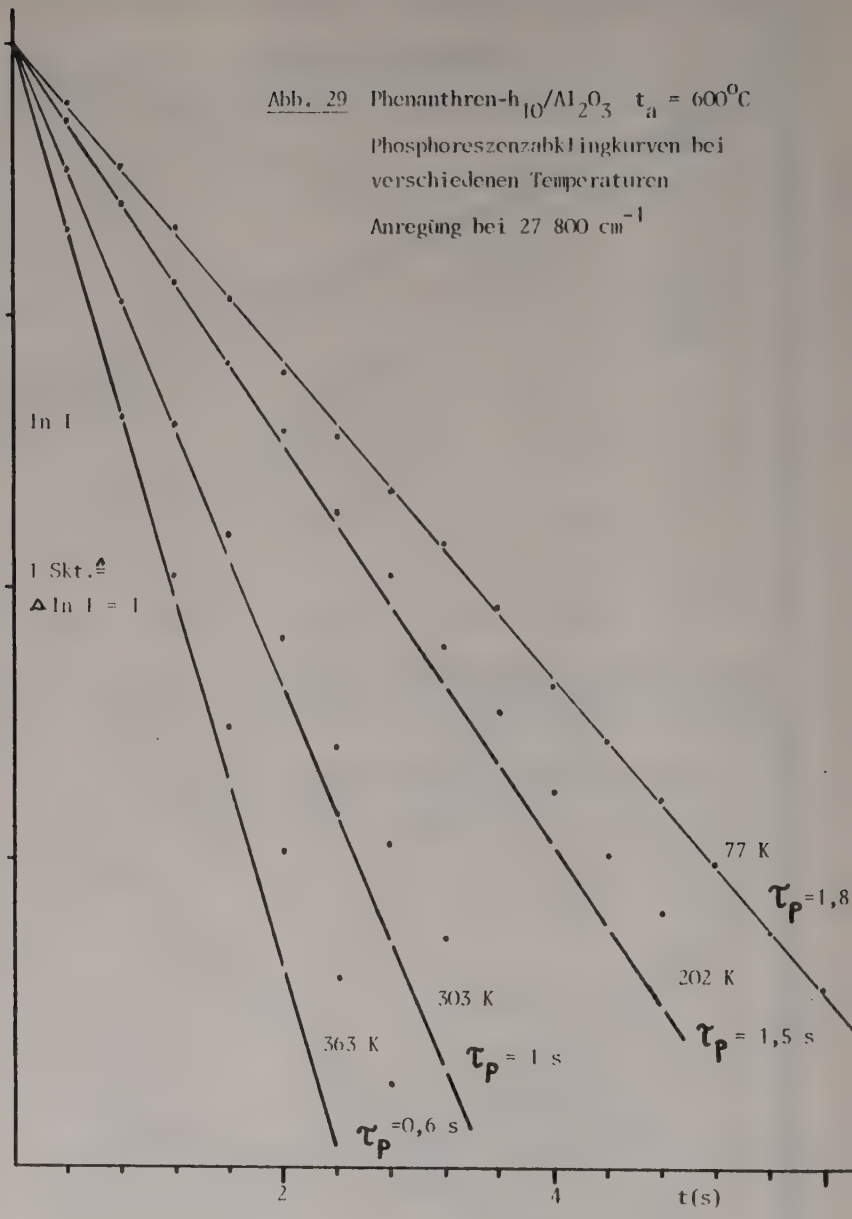


Abb. 29 Phenanthren-h_{10}/Al_2O_3 t_a = 600°C
Phosphoreszenzabklingkurven bei verschiedenen Temperaturen
Anregung bei 27 800 cm^{-1}

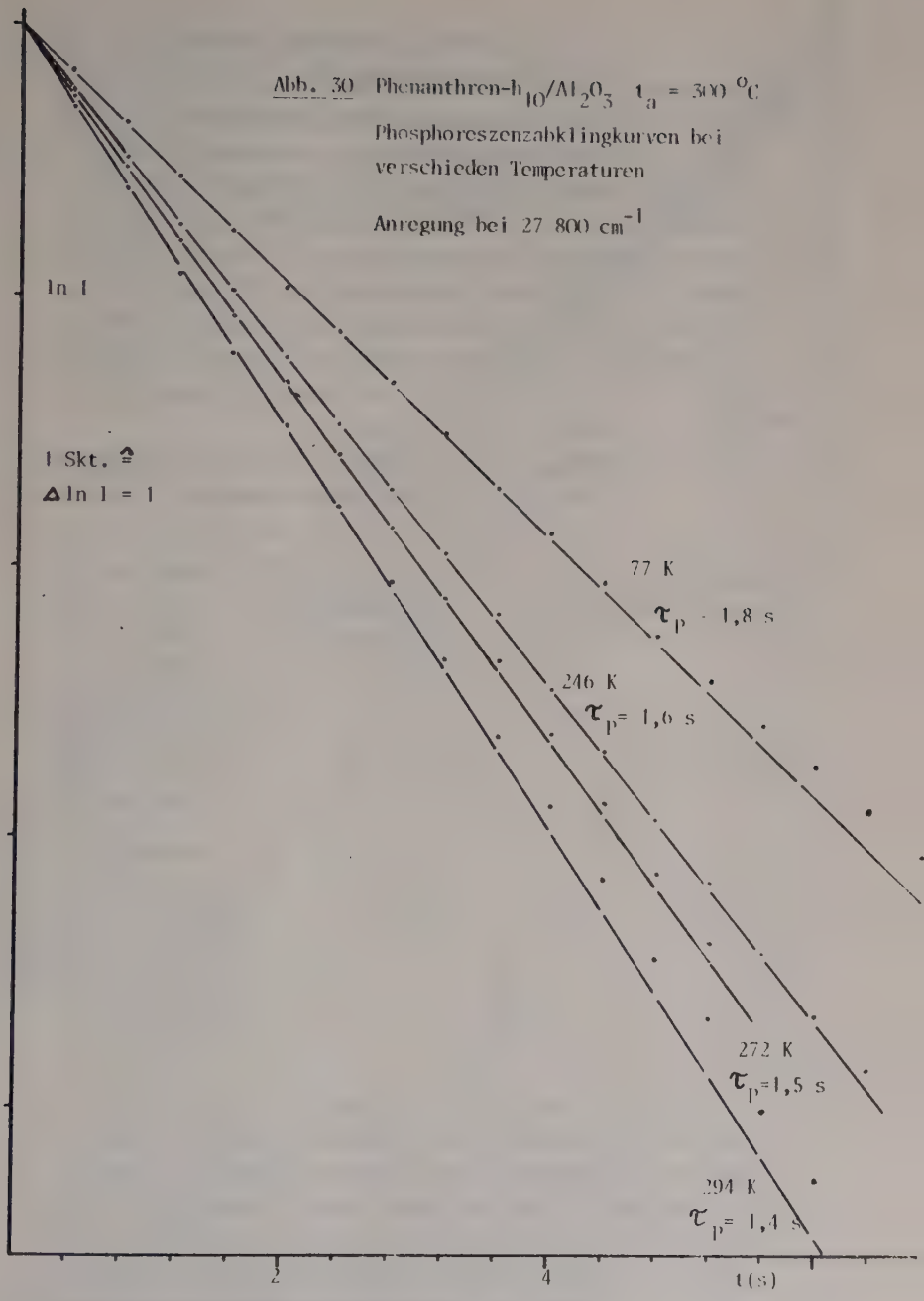


Abb. 30 Phenanthren-h_{10}/Al_2O_3 t_a = 300 °C
Phosphoreszenzabklingkurven bei verschieden Temperaturen
Anregung bei 27 800 cm^{-1}
ln I
1 Skt. ≙
Δln I = 1
77 K
τ_p = 1,8 s
246 K
τ_p= 1,6 s
272 K
τ_p=1,5 s
294 K
τ_p= 1,4 s
2
4
t(s)

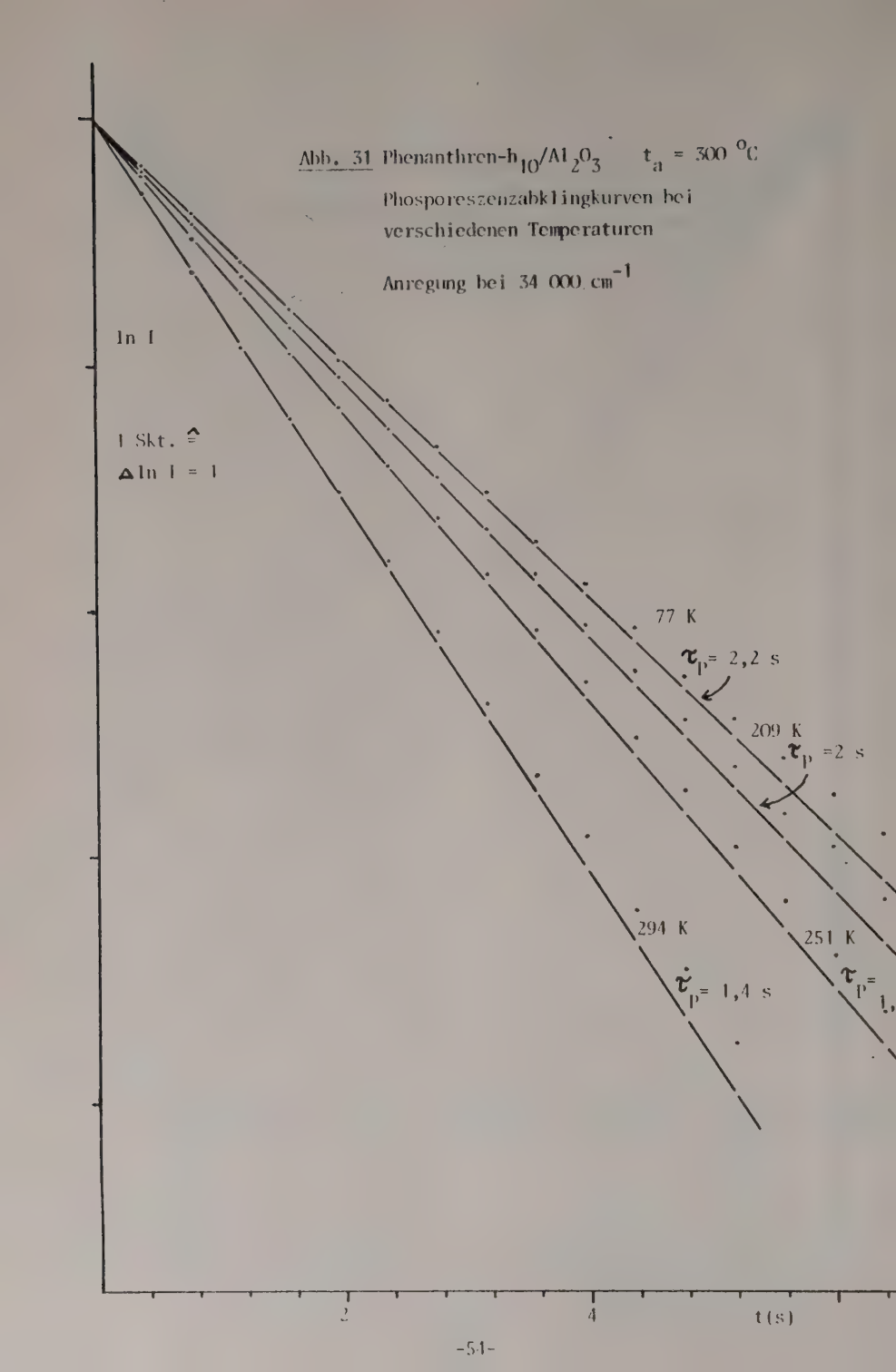


Abb. 31 Phenanthren-h_{10}/Al_2O_3 t_a = 300 °C
Phosporeszenzabklingkurven bei verschiedenen Temperaturen
Anregung bei 34 000 cm^{-1}
ln I
1 Skt. ≙
Δln I = 1
77 K
τ_p= 2,2 s
209 K
τ_p =2 s
294 K
τ_p= 1,4 s
251 K
τ_p=
2
4
t(s)

IV.3.2. Phosphoreszenzabklingzeiten bei 77 K

Aus den Steigungen der Abklingkurven ln I = f(t) lassen sich bei streng exponentiellem Verlauf die Phosphoreszenzabklingzeiten τ_p berechnen. Für die Adsorbate des Naphthalins, Phenanthrens und Biphenyls wurden die Abweichungen vom exponentiellen Verlauf vernachlässigt und eine Ausgleichsgerade zur Bestimmung der τ_p-Werte berechnet. Die Ergebnisse für 77 K sind zusammen mit den Werten der in EPA gelösten Verbindungen in Tabelle 5 aufgeführt. Für die Abklingzeiten der phosphoreszierenden Systeme gilt ausnahmslos die Reihenfolge gelöst > physisorbiert > chemisorbiert.

Tabelle 5: Phosphoreszenzabklingzeiten adsorbierter und in EPA gelöster Aromaten bei 77 K (in sec)

Verbindung	auf Al_2O_3 chemisorbiert t_a=300°C	t_a=600°C	physisorbiert	gelöst in EPA
Naphthalin-h_8	1,1	0,9	1,4	2,4
Naphthalin-d_8	4,1	4,0	5,3	19,0
Phenanthren-h_{10}	1,8	1,8	2,2	3,5
Biphenyl-h_{10}	2,2	-	2,4	4,0
Biphenyl-d_{10}	4,1	3,9	7,2	11,0
Fluoren-h_{10}*	< 4	-	< 4,5	6,5
Triphenylen-h_{12}*	< 3	-	< 15	16

* Für adsorbiertes Fluoren und Triphenylen ist wegen der starken Abweichung vom exponentiellen Verlauf die Angabe einer Abklingzeit nicht mehr sinnvoll. Aus den Abklingkurven dieser beiden Verbindungen wurde daher durch Ausgleichsrechnung die Anfangs- und Endsteigung bestimmt, um eine ungefähre Vorstellung vom kurz- und langlebigen Anteil zu erhalten. Die τ_p-Werte des langlebigen Anteils nähern sich stark den Werten der

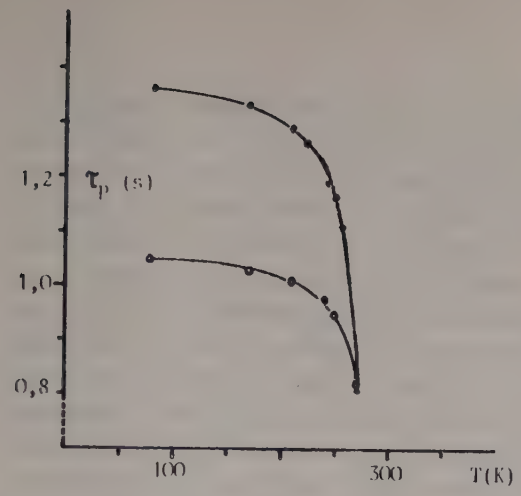
gelösten Moleküle und bestätigen die bei Spektrenbeschreibung geäußerte Vermutung, daß beide Verbindungen auf Al_2O_3 mit t_a = 300 °C nur schlecht adsorbiert werden.

IV.3.3. Temperaturabhängigkeit der Phosphoreszenzabklingzeiten

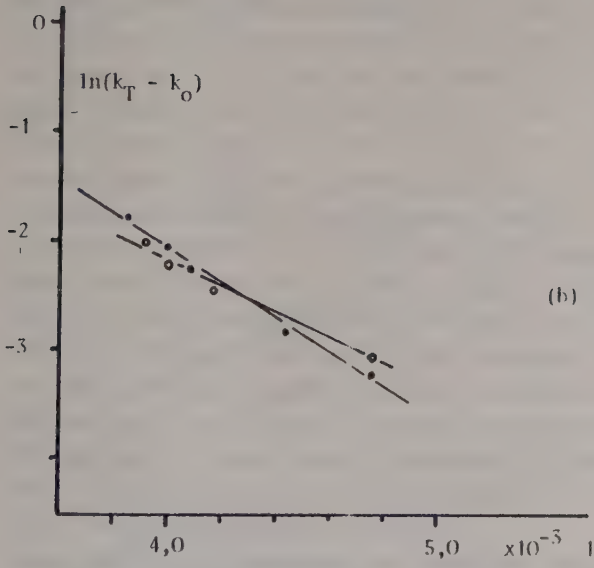
Die Meßergebnisse von $\tau_p = f(T)$ geben in der graphischen Darstellung einen meist S-kurvenförmigen Verlauf mit relativ großen Streuungen im Bereich der tiefen Temperaturen. Dies hängt vermutlich mit Ungenauigkeiten bei Messung der Probentemperatur zusammen. Am besten reproduzierbar sind die Werte bei Raumtemperatur und bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs. Eine Auswertung der Messungen nach Gl.(18) (s. Seite 11) ist nur unter gewissen Einschränkungen möglich: Nur für den mittleren Temperaturbereich (etwa von 200 -350 K) wird die Linearität der Auftragung von $\ln(k_T - k_o)$ gegen 1/T recht gut erfüllt. Für diesen Meßbereich wurden daher Aktivierungsenergie E_a und praeexponentieller Faktor A des temperaturabhängigen Terms ermittelt und mit den Werten anderer phosphoreszierender Systeme verglichen. Die Abweichungen von der Linearität werden immer dann besonders groß, wenn bei tiefen Temperaturen (77 K) der Sättigungswert von τ_p noch nicht erreicht ist.

IV.3.3.1. Naphthalin

In Abb.32a ist τ_p als Funktion der absoluten Temperatur T an der Oberfläche mit t_a = 300 °C sowohl für das physisorbierte wie das chemisorbierte Naphthalin-h_8 gezeichnet. Da hier nur ein ein enger Meßbereich zugänglich ist, sind die aus der Geraden von $\ln(k_T - k_o)$ gegen 1/T (Abb. 32b) ermittelten Werte für E_a und A mit großen Fehlern behaftet.
Genauere Werte für das chemisorbierte Naphthalin-h_8 erhält man aus den Meßwerten an der stärker aktivierten Oberfläche (Abb. 33). Hier können die experimentellen Daten im Bereich von 210 - 450 K sehr gut durch Gl. (22) wiedergegeben werden, da die Streuung um die durch Ausgleichsrechnung ermittelte Gerade nur gering ist (Abb. 33b).



(a)



(b)

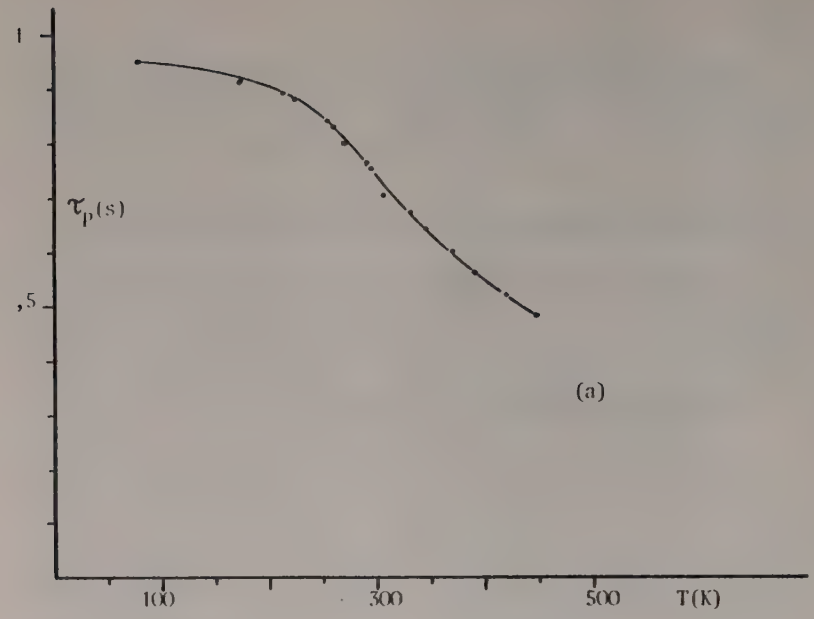
Abb. 32 Naphthalin-h_8/Al_2O_3 t_a = 300 °C

••• Anregung bei 35 000 cm^{-1}

••• Anregung bei 30 000 cm^{-1}

(a) $\tau_p = f(T)$

(b) $\ln (k_T - k_o) = f(1/T)$



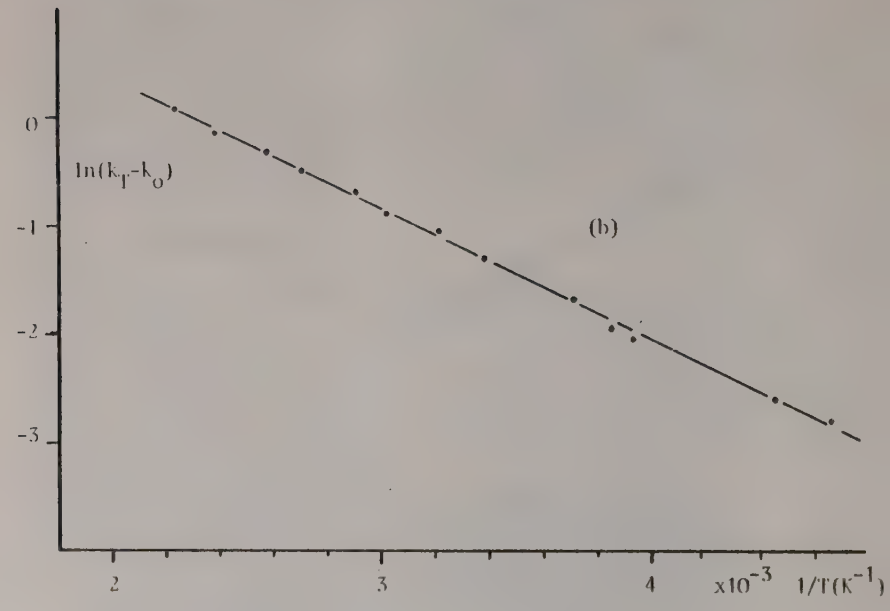
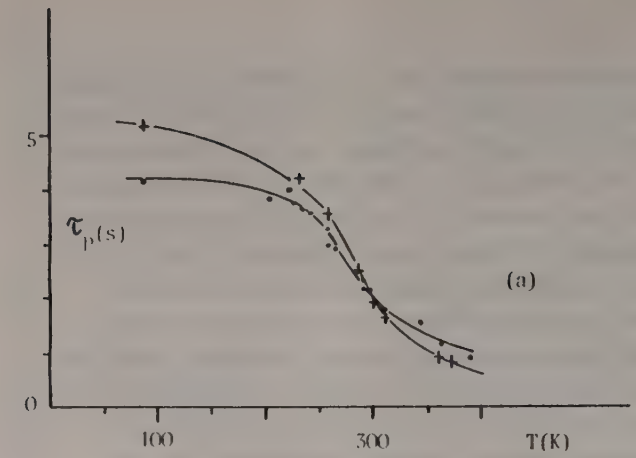


Abb. 33 Naphthalin-h_8/Al_2O_3 t_a = 600 °C
Anregung bei 30 000 cm^{-1}
(a) τ_p = f(T)
(b) ln(k_T - k_o) = f(1/T)

Die entsprechenden Diagramme für das perdeuterierte Naphthalin sind in Abb. 34 (t_a = 300 °C) und Abb. 35 (t_a = 600 °C) wiedergegeben. An beiden Oberflächen ändert sich die Phosphoreszenzabklingzeit des chemisorbierten Moleküls bei Meßtemperaturen < 200 K nicht mehr wesentlich. Gleichung (22) stellt hier eine gute Anpassung an die Meßdaten dar. In Tabelle 6 sind alle nach Gl. (22) ermittelten E_a- und A-Werte zusammen mit den Daten anderer phosphoreszierender Naphthalin-Systeme aufgeführt (26-28). Die beträchtlich höheren A-Werte bei Hadley(28) gegenüber den Werten bei Harrigan (26) für das gleiche System weisen auf einen hohen Anteil der thermischen Löschung am Desaktivierungsprozess hin. Ursache dafür könnte eine unbekannte Löschsubstanz sein.

Die in Tab. 6 aufgeführten Werte variieren um mehrere Größenordnungen, d.h. daß die Molekülumgebung einen wesentlichen Einfluß auf den temperaturabhängigen Teil der Triplett - Desaktivierung besitzen muß. Einen anschaulichen Vergleich der Systeme erhält man, wenn man das Verhältnis $\tau_p/\tau_p(77\ K)$ gegen T aufträgt (Abb. 36). Nach dieser Abb. muß chemisorbiertes Naphthalin-h_8 (t_a = 600 °C) gegenüber den anderen Systemen hinsichtlich der thermisch aktivierten Löschung von T_1 eine herausragende Stellung einnehmen. Selbst bei 400 K besitzt τ_p noch mehr als die Hälfte seines Tieftemperaturwertes, d.h.,daß in diesem System die thermisch bedingte Triplett-Löschung weitaus am geringsten ist. Das in einer Matrix aus Polymethyl-methacrylat (PMMA) eingebaute Naphthalin (27) nimmt hier eine Mittelstellung ein und weist ebenfalls noch eine vergleichsweise geringe temperaturbedingte Löschung auf. Sehr stark temperaturabhängige Löschung erfolgt dagegen, wenn man Durol oder Benzophenon als Wirtsgitter für Naphthalinmoleküle verwendet.

Weitere wichtige Informationen zur Deutung der strahlungslosen Triplett-Desaktivierung adsorbierter Moleküle lassen sich Abb. 37 entnehmen. Hier wird erstens deutlich, daß in perdeuteriertem Naphthalin der thermische Löschanteil höher ist, als in Naphthalin-h_8 und zweitens, daß am stärker aktivierten Al_2O_3 dieser Löschanteil gegenüber dem am weniger aktivierten Al_2O_3 zurückgeht.



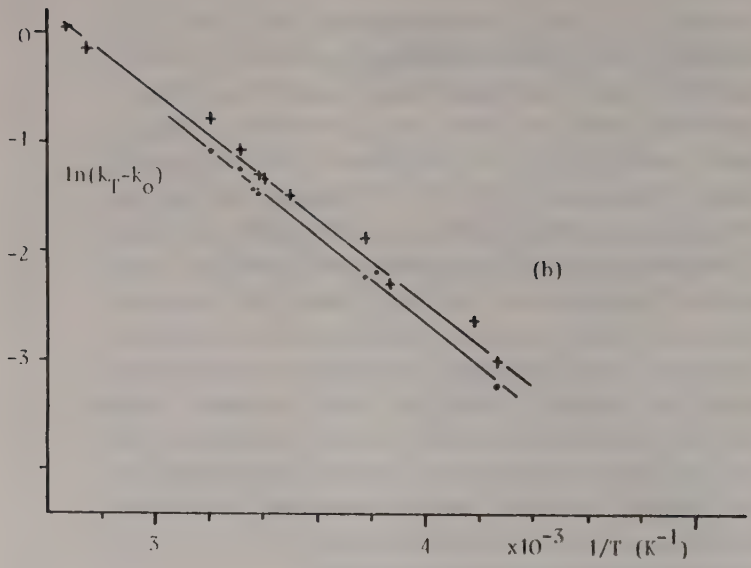


Abb. 34 Naphthalin-d_8/Al_2O_3 t_a = 300 °C

+ + + Anregung bei 35 000 cm^{-1}

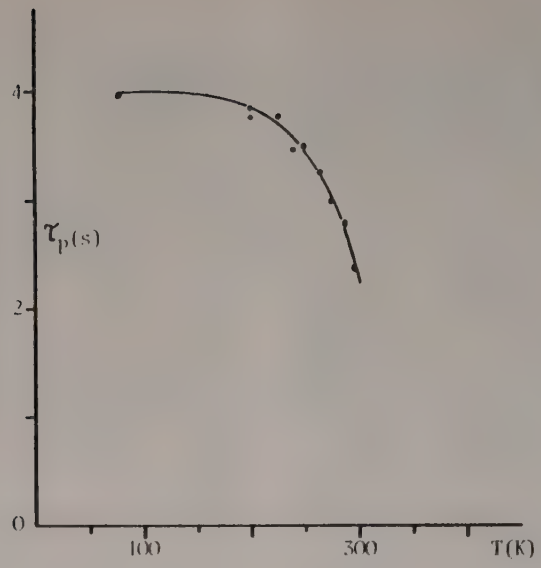
• • • Anregung bei 30 000 cm^{-1}

(a) $\tau_p = f(T)$

(b) $\ln(k_T - k_o) = f(1/T)$

Tabelle 6: Aktivierungsenergien E_a (cm^{-1}) und prae-exponentielle Faktoren A (s^{-1}) phosphoreszierender Naphthalin-Systeme

Naphthalin-System	E_a	A	Lit.
$-h_8/Al_2O_3$ t_a=300 °C			
physisorbiert	1100	70	
chemisorbiert	820	10	
$-h_8/Al_2O_3$ t_a=600 °C			
chemisorbiert	840	15	
$-d_8/Al_2O_3$ t_a=300 °C			
physisorbiert	1320	170	
chemisorbiert	1390	190	
$-d_8/Al_2O_3$ t_a=600 °C			
chemisorbiert	1600	400	
$-h_8$/Durol	3558	$4,2 \cdot 10^7$	(28)
$-d_8$/Durol	3362	$1,3 \cdot 10^7$	(28)
$-d_8$/Durol	2900	$1,4 \cdot 10^6$	(26)
$-d_8$/Durol-d_{14}	5560	$1,0 \cdot 10^{10}$	(26)
$-d_8$/Benzophenon	2106	$1,2 \cdot 10^6$	(26)
$-d_8$/2,5-Dichlor-p-Xylol	2040	$3,5 \cdot 10^4$	(26)
$-d_8$/PMMA	1080	7	(27)



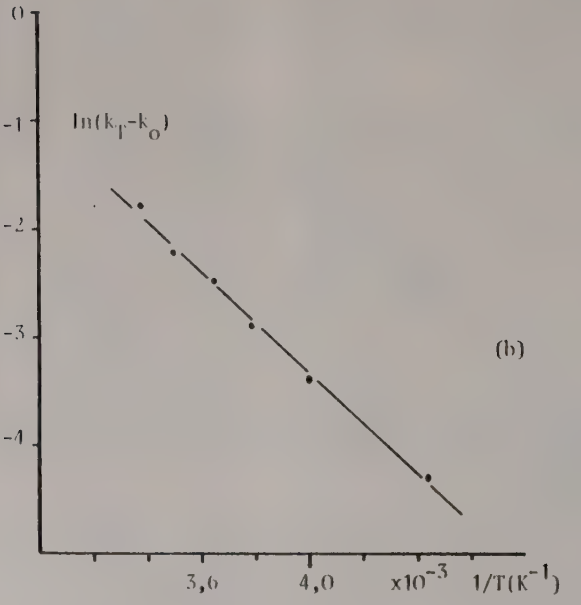


Abb. 35 Naphthalin-d_8/Al_2O_3 t_a = 600 °C
Anregung bei 30 000 cm^{-1}

(a) $\tau_p = f(T)$
(b) $\ln(k_f - k_o) = f(1/T)$

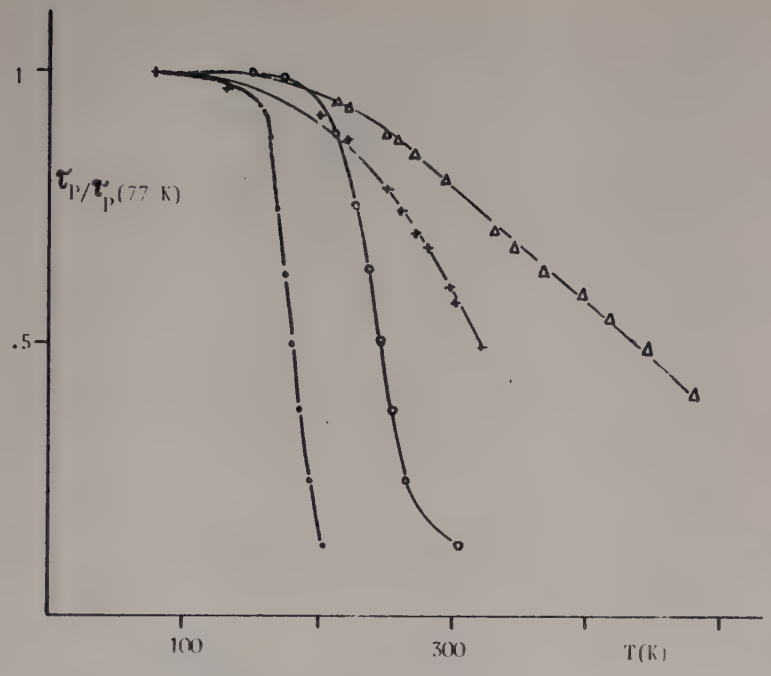


Abb. 36 Temperaturabhängigkeit von τ_p/τ_p(77 K) bei verschiedenen Naphthalinsystemen

●●●● Naphthalin-d_8/Benzophenon (26)
●●○○ " /Durol (26)
++++ " /PMMA (27)
△△△△ Naphthalin-h_8/Al_2O_3 (t_a=600 °C)

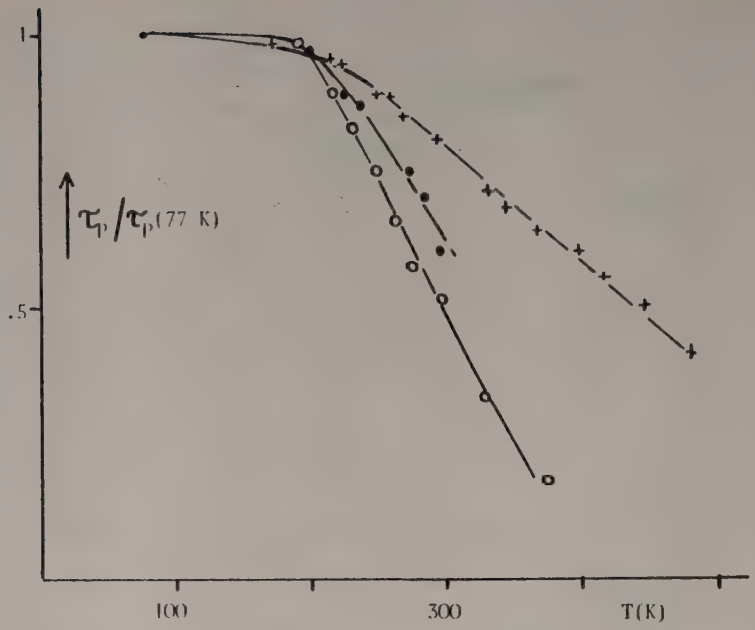


Abb. 37 Naphthalin/Al_2O_3 , chemisorbiert

Teperaturabhängigkeit von τ_p/τ_p(77 K)

+++ Naphthalin-h_8/Al_2O_3 t_a=600 °C

••• Naphthalin-d_8/Al_2O_3 t_a=600 °C

ooo Naphthalin-d_8/Al_2O_3 t_a=300 °C

IV.3.3.2. Phenanthren

In Abb. 38 ist der Verlauf von $\tau_p = f(T)$ sowohl für das physisorbierte als auch das chemisorbierte Phenanthren auf der weniger aktiven Al_2O_3-Oberfläche gezeichnet. Im Bereich von 200 - 300 K ist eine brauchbare Anpassung der Meßdaten durch Gl.(22) möglich (Abb. 38b). An der Oberfläche mit t_a = 600 °C ist auch im Bereich der tiefen Temperaturen noch ein deutlicher Anstieg der Phosphoreszenzabklingzeit zu verzeichnen (Abb. 39a). Die Auswertbarkeit dieser Meßreihe ist wegen des nicht genau

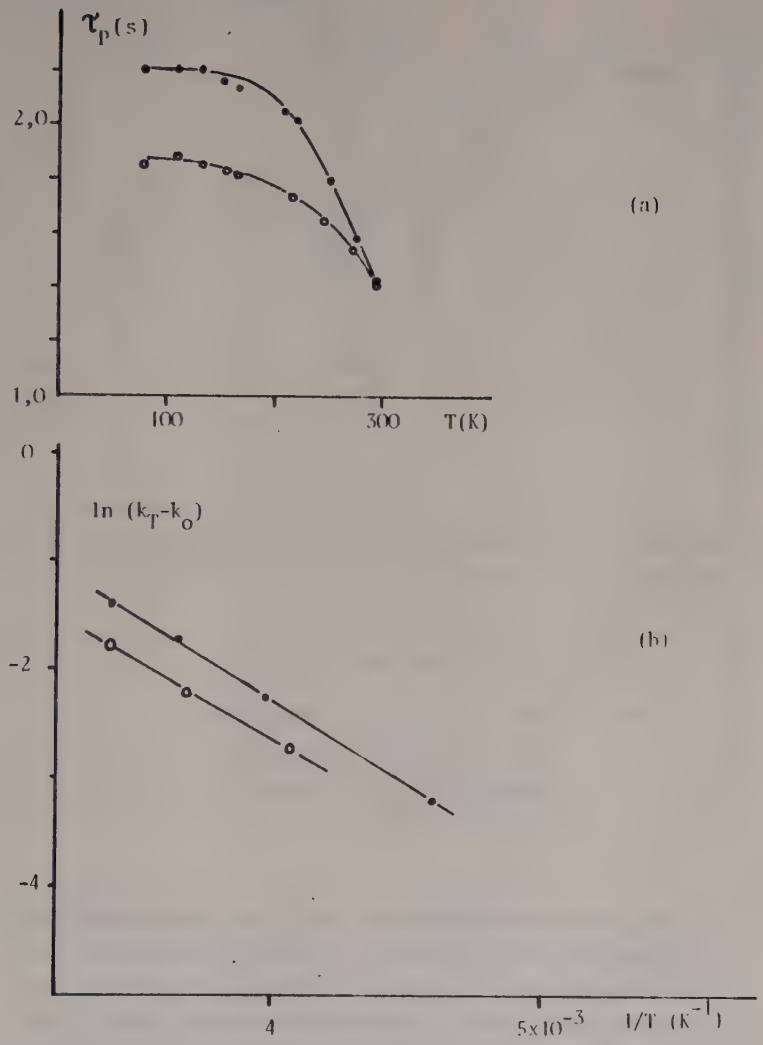


Abb. 38 Phenanthren-h_{10} / Al_2O_3 t_a = 300 °C

(a) $\tau_p = f(T)$

(b) $\ln(k_T - k_o) = f(1/T)$

—o— Chemisorption

—•— Physisorption

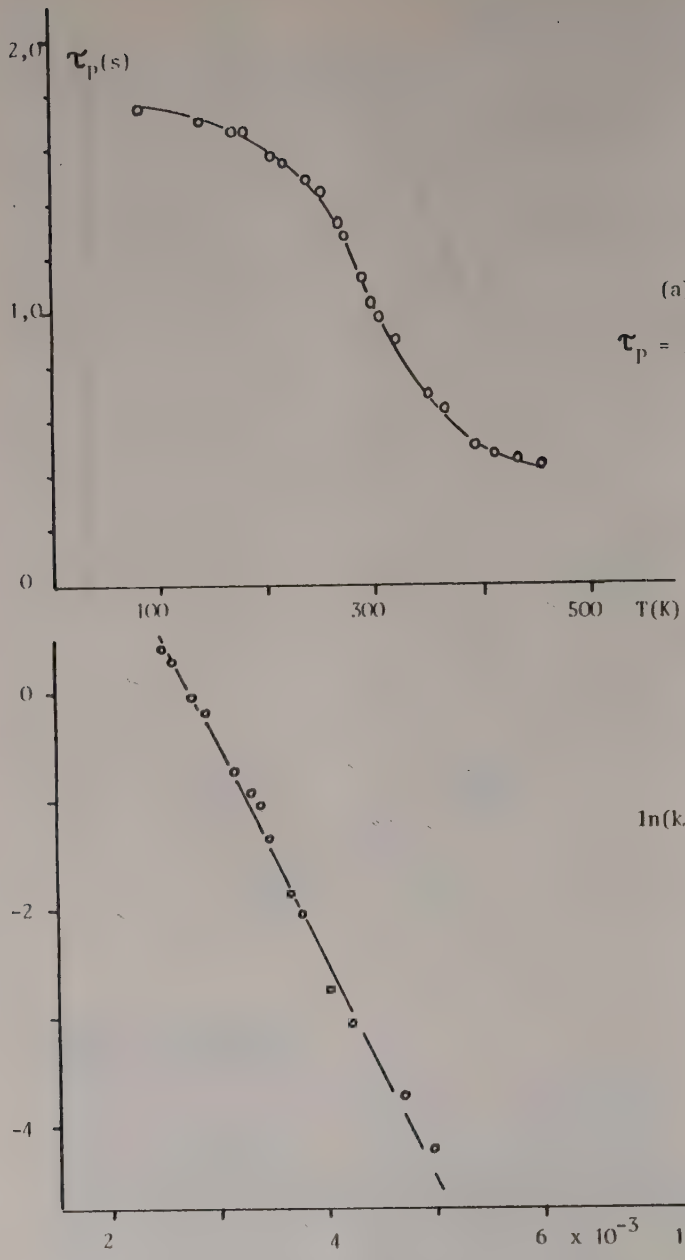


Abb. 39 Phenanthren-h_{10}/Al_2O_3 t_a = 600 °C

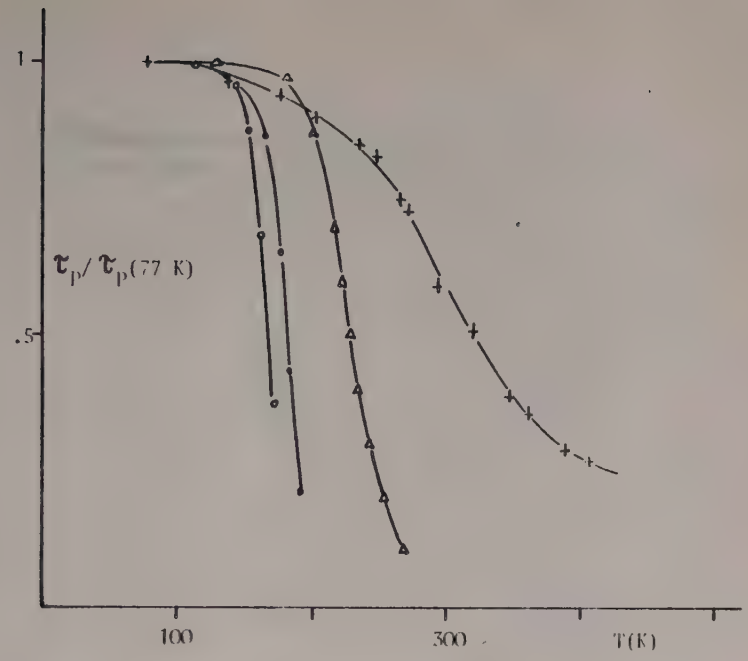


Abb. 40 Temperaturabhängigkeit von τ_p/τ_p(77 K) bei verschiedenen Phenanthren-Systemen

—+— Phenanthren-h_{10}/Al_2O_3, chemisorbiert

—o— Phenanthren-h_{10}/ Heptan (29)

—•— Phenanthren-d_{10}/Benzophenon (26)

—Δ— Phenanthren-d_{10}/Durol (26)

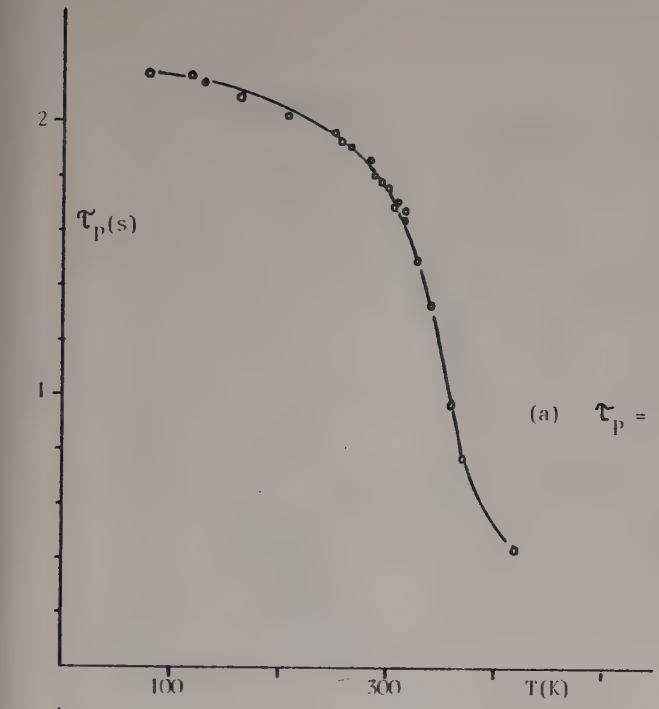
angebbaren Wertes von τ_p^o nur unter Einschränkungen möglich. Mit der Annahme $\tau_p^o = \tau_p$(77 K) ergeben sich für den Bereich von 240-360 K(Abb. 39b) die in Tabelle 7 aufgeführten Werte von E_a und A. Baut man Phenanthren-d_{10} in ein Wirtsgitter von Benzophenon bzw. Durol ein (26), so erhält man Systeme, deren Phosphoreszenzabklingzeiten bei 170 K den τ_p - Sättigungswert erreichen. In Abb. 40 ist zum Vergleich mit chemisorbiertem Phenanthren (t_a=300 °C) das Verhältnis von τ_p/τ_p(77 K) gegen T für diese Systeme aufgetragen. Angaben über die zugehörigen Werte von E_a und A stehen in Tabelle 7. Wie im Naphthalin ist auch im Phenanthren der Anteil der temperaturabhängigen Triplett-Desaktivierung deutlicher geringer als in anderen Systemen.

Tabelle 7: Aktivierungsenergien E_a und praeexponentielle Faktoren phosphoreszierender Phenanthren-Systeme

Phenanthren-System	$E_a(cm^{-1})$	$A(s^{-1})$	Lit.
$-h_{10}/Al_2O_3$ t_a=300 °C			
physisorbiert	1070	50	
chemisorbiert	980	20	
$-h_{10}/Al_2O_3$ t_a=600 °C			
chemisorbiert	1400	230	
$-h_{10}$/Heptan	1980	$9 \cdot 10^6$	(29)
$-h_{10}$/Isopropanol	1437	$1 \cdot 10^8$	(29)
$-d_{10}$/Benzophenon	2700	$1 \cdot 10^8$	(26)
$-d_{10}$/Durol	2360	$3 \cdot 10^5$	(26)

IV.3.3.3. Biphenyl

Während die Phosphoreszenzabklingzeit im chemisorbierten Molekül auf der weniger aktiven Oberfläche noch einen deutlichen Anstieg erkennen läßt (Abb. 41), erreicht τ_p im perdeuterierten Molekül bereits bei etwa 250 K seinen Sättigungswert (Abb. 42). Biphenyl-d_{10} auf der stark aktivierten Oberfläche ändert den τ_p-Wert im gesamten Meßbereich von 77-300 K nur relativ wenig(Abb.43).Ebenso wie im Naphthalin sind auch beim Biphenyl die Anteile der thermischen Löschung am Desaktivierungsvorgang in protonierter und deuterierter Verbindung verschieden (Abb. 44). Tabelle 8 faßt die ermittelten Werte für E_a und A zusammen. Völlig aus der Reihe aller adsorbierten Verbindungen fallen die Werte für Biphenyl-d_{10} an Al_2O_3 mit t_a = 300 °C.



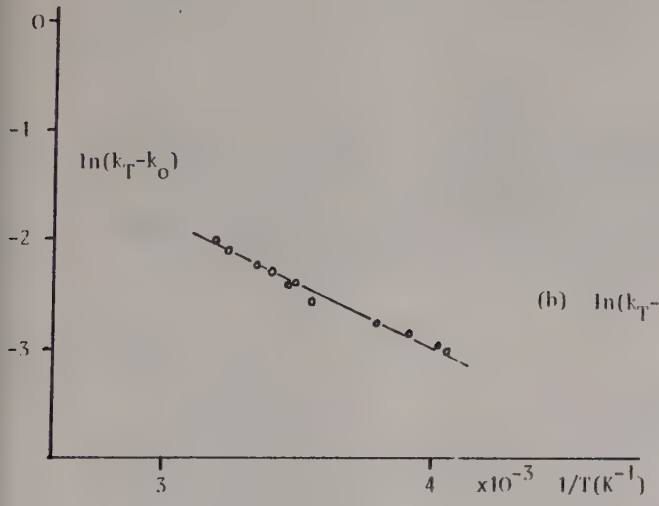


Abb. 41 Biphenyl-h_{10}/Al_2O_3 t_a = 300 °C
Anregung bei 33 000 cm^{-1}

Tabelle 8: Aktivierungsenergien E_a und praeexponentielle Faktoren A in Biphenyladsorbaten

Biphenyl-System	$E_a(cm^{-1})$	$A(s^{-1})$
$-h_{10}/Al_2O_3$ t_a=300 °C		
physisorbiert	730	5
chemisorbiert	780	5
$-d_{10}/Al_2O_3$ t_a=300 °C		
physisorbiert	1890	$2,8\ 10^3$
chemisorbiert	2360	$1,6\ 10^4$
$-d_{10}/Al_2O_3$ t_a=600 °C		
chemisorbiert	930	8

IV.3.3.4. Fluoren und Triphenylen

Da die Phosphoreszenzabklingkurven der Adsorbate dieser Verbindungen nicht mehr durch eine e-Funktion zu beschreiben sind, soll hier keine Darstellung der Temperaturabhängigkeit von τ_p gegeben werden. Die Auswertung des Anfangsteils der Abklingkurven lieferte keine verwertbaren Ergebnisse.

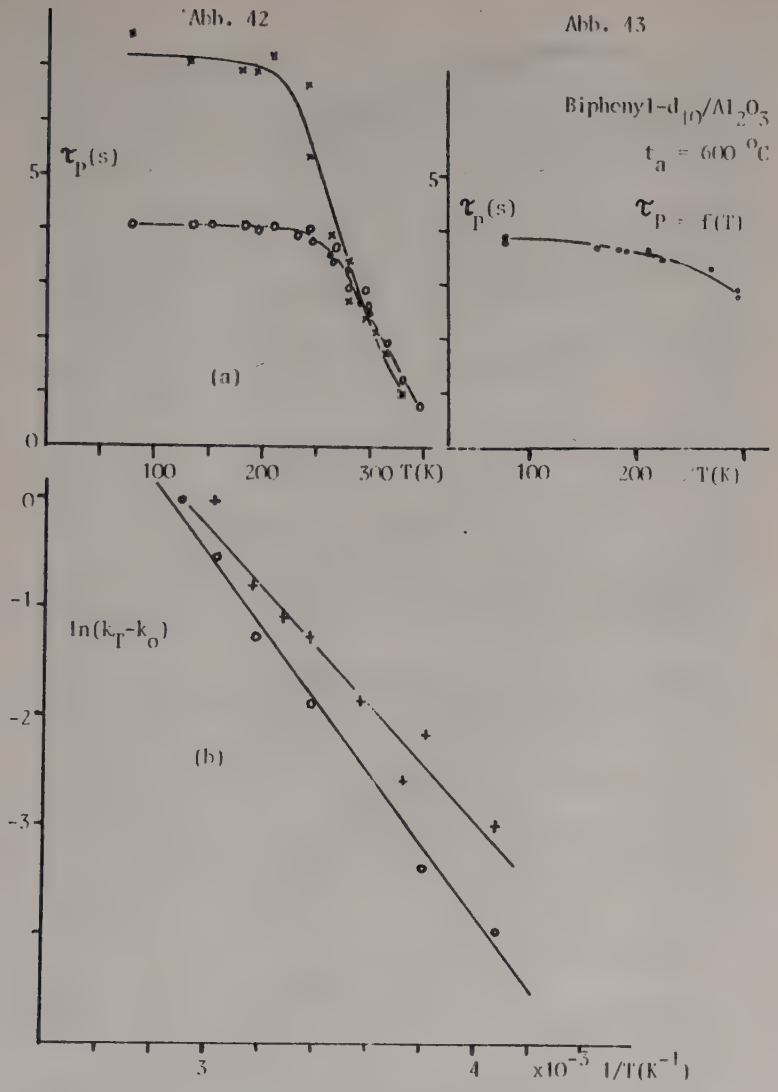


Abb. 42 Biphenyl-d_{10}/Al_2O_3 t_a = 300 °C

—+— Anregung bei 36 000 cm^{-1}

—o— Anregung bei 32 000 cm^{-1}

(a) $\tau_p = f(T)$

(b) $\ln(k_T-k_o) = f(1/T)$

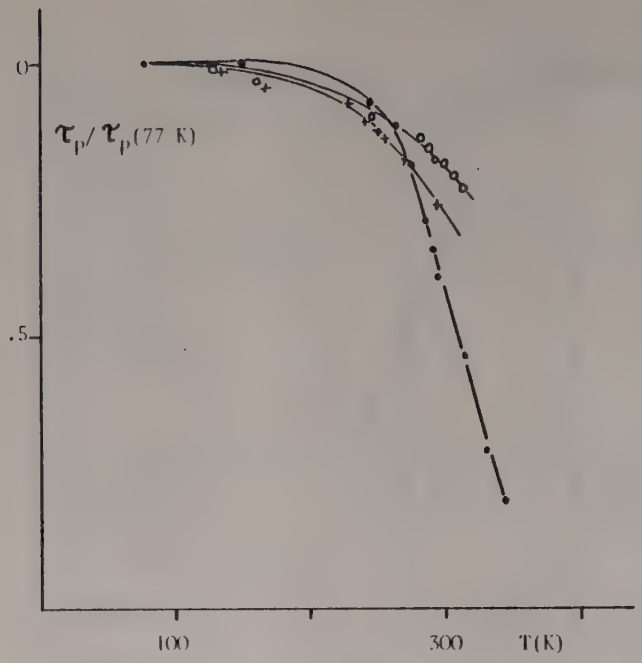


Abb. 44 Biphenyl/Al_2O_3, chemisorbiert, $\tau_p/\tau_p(77\ K) = f(T)$

—o— $-h_{10}$ t_a=300 °C

—•— $-d_{10}$ t_a=300 °C

—+— $-d_{10}$ t_a=600 °C

IV.3.3.5. Diskussion

In den vorhergehenden Abschnitten zur Kinetik der Triplett-Desaktivierung wurden die im folgenden noch einmal zusammengefaßten experimentellen Ergebnisse beschrieben:

(a) Für die Größe der Phosphoreszenz-Abklingzeiten τ_p gilt in allen untersuchten Beispielen folgende Reihenfolge (Tab. 5): τ_p(gelöst) > τ_p(physisorbiert) > τ_p(chemisorbiert)

(b) In den Proben mit perdeuterierten Verbindungen sind alle τ_p-Werte (77 K) größer als in den entsprechenden perprotonierten Verbindungen (Tab. 5).

(c) Eine stärkere Aktivierung der Al_2O_3 - Oberfläche hat auf τ_p (77 K) keinen wesentlichen Einfluß (Tab. 5).

(d) Die meisten Phosphoreszenz-Abklingkurven zeigen keinen streng exponentiellen Verlauf, können aber wegen der geringen Abweichungen vom rein exponentiellen Zeitgesetz im Anfangsteil der Abklingkurven (bis zu einer Meßdauer von ca. 4 s) zur Bestimmung von τ_p herangezogen werden. Die durch Ausgleichsrechnung aus diesem Teil der Abklingkurven berechneten τ_p - Werte weisen einen geschätzten Fehler von 5-10% auf. Mit zunehmender Temperatur werden die Abweichungen vom exponentiellen Abklingen größer (bis zu 20 % bei T > 300 K)

(e) Die Temperaturabhängigkeit von τ_p konnte über einen großen Temperaturbereich (teilweise 77 -500 K) bestimmt werden. Die Graphen der Funktion $\tau_p = f(T)$ zeigen einen S-kurvenförmigen Verlauf, wobei hinsichtlich des Verhaltens bei tiefen Temperaturen zwei Fälle zu unterscheiden sind:

Fall 1: Die τ_p - Werte erreichen bei 77 K noch nicht ihren Sättigungswert

Fall 2: Die τ_p - Werte zeigen erst ab einer bestimmten Temperatur T_x (meist bei 200 K) Temperaturabhängigkeit.

Für den Fall 2 läßt sich in erster Näherung Gleichung (22) (s. S. 12):

$$(22) \qquad \ln (k_T - k_o) = A - \frac{E_a}{kT}$$

auf den Bereich der temperaturabhängigen τ_p-Werte anwenden und die Werte für die Aktivierungenergie E_a der thermischen

Löschung sowie den praeexponentiellen Faktor A angeben. Obwohl diese Werte (s. Tabellen 6-8) wegen des nicht exponentiellen Abklingens von τ_p und der nicht exakt meßbaren Probentemperatur mit relativ großen Fehlern behaftet sind (geschätzter Fehler bei E_a $\pm$ 10 %, bei A sogar bis zu 100 %), lassen sich dennoch in Bezug auf die thermisch induzierte Triplett-Desaktivierung Vergleiche mit anderen phosphoreszierenden Systemen (26-29) anstellen, da sich Unterschiede von mehreren Zehnerpotenzen bei den A-Werten gegenüber diesen Systemen ergeben. Für die Proben, bei denen sich der Beginn der thermischen Löschung nicht angeben läßt (Fall 1), wurde nur im stark temperaturabhängigen Bereich von τ_p (etwa 200 -300 K) Gleichung (22) zur Auswertung herangezogen. Hier sind die Streuungen für E_a ($\pm$ 20 %) und A (> 100 %) größer. Für vergleichende Betrachtungen können aber auch diese Werte benutzt werden.

Zu (a): Die Verkürzung der Phosphoreszenzabklingzeit im physisorbierten Molekül läßt sich durch Zunahme der Geschwindigkeit des Löschprozesses erklären (3). Geht man davon aus, daß der Deuterierungseffekt in τ_p durch Änderung der Geschwindigkeitskonstanten l_p des Löschprozesses, nicht aber durch Änderung der Geschwindigkeitskonstanten k_p der Emission zustandekommt, dann gilt

$$\frac{1}{\tau_p(\text{protoniert})} - \frac{1}{\tau_p(\text{deuteriert})} = l_p(H) - l_p(D)$$

Aus den τ_p-Werten der Tabelle 5 lassen sich die Extremwerte der kleineren Löschkonstante $0 \leqslant l_p(D) < 1/\tau_p(D)$ berechnen. Mit diesen Werten erhält man dann für die Grenzen der größeren Löschkonstanten $l_p(H)$ (in s^{-1}) im Naphthalin:

gelöst: $0{,}37 \leqslant l_p(H) < 0{,}42$

physisorbiert: $0{,}52 \leqslant l_p(H) < 0{,}71$

chemisorbiert: $0{,}67 \leqslant l_p(H) < 0{,}91$ (für die Probe t_a=300°C)

Aus den Werten geht hervor, daß im physisorbierten Zustand die Löschkonstante gegenüber der Lösung zunimmt. Eine weitere Zunahme bei Chemisorption kann aus den Werten nicht gefolgert werden, da sich die Grenzbereiche für l_p überlappen. Da die chemisorbierten Moleküle aber eine intensive Phosphoreszenz zeigen, dürfte die Zunahme von l_p gering sein. Eine analoge Rechnung für die stärker aktivierte Al_2O_3 - Oberfläche (Ausheiztemperatur t_a = 600 °C) ergibt für $l_p(H)$ folgende Grenzen (Naphthalinmolekül): $0{,}86 \leq l_p(H) < 1{,}11$. Aus τ_p- Messungen allein lassen sich also keine Aussagen über eine Zunahme der Löschkonstanten l_p in chemisorbierten Molekülen machen. Die Abnahme von τ_p(chemisorbiert) gegenüber τ_p(physisorbiert) kann auch als Zunahme der Geschwindigkeitskonstante k_p gedeutet werden. Das bedeutet eine Erhöhung der Triplett-Singulett-Übergangswahrscheinlichkeit infolge Spin-Bahn-Kopplung von Donor und Acceptor.

Zu (b): Die Verkürzung von τ_p(protoniert) gegenüber τ_p (deuteriert) bei 77 K wird mit einer Zunahme der Löschkonstanten l_p begründet. Nach Untersuchungen von Kellogg(40) über Quantenausbeuten q_p ist der Wert für die natürliche Lebensdauer $\tau_p^o = 1/k_p$ für alle Aromaten gleich groß (~30 s). Die Zunahme von l_p ist eine Folge größerer Franck-Condon Faktoren f_v für C-H- gegenüber C-D- Schwingungen. Nach Berechnungen von Schlag u.a. (41) ist f_v (C-H) etwa 20 - 30-mal größer als f_v(C-D).

Zu (c): An dieser Stelle soll noch einmal auf die in IV.2.5. diskutierte Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses CT-Fluoreszenz/Phosporeszenz von Oberflächenaktivität und Meßtemperatur eingegangen werden, da jetzt zu einer vollständigeren Deutung auch die Phosphoreszenzabklingzeiten zur Verfügung stehen. Für das Verhältnis der Quantenausbeuten gilt Gl. (16)(s. Seite 11):

$$(16) \qquad \frac{q_p}{q_F} = k_p \cdot \tau_p \cdot \frac{k_{ST}}{k_F}$$

Im Naphthalin wird an der aktiveren Oberfläche eine Abnahme des Verhältnisses von q_p/q_F gegenüber der weniger aktiven

Oberfläche beobachtet. Da sich τ_P (77 K) dabei kaum ändert, k_F und k_P weitgehend konstant sind, muß die ISC -Geschwindigkeitskonstante k_{ST} kleiner werden. An der stärker aktivierten Oberfläche nimmt das Verhältnis der Quantenausbeuten mit steigender Meßtemperatur zu, τ_P nimmt dagegen ab. Aus diesen Beobachtungen muß auf eine Temperaturabhängigkeit von k_{ST} geschlossen werden. Analog zum diskutierten Fall des 9,10-Dibromanthracens(22) wird auf das Vorhandensein eines Tripletts T_2 in unmittelbarer Nähe des S_{CT}-Zustands geschlossen, das leicht thermisch besetzt werden kann.

Zu (d): Der nicht streng exponentielle Verlauf der Abklingkurven läßt auf eine nicht einheitliche Wechselwirkung der Moleküle mit der Oberfläche schließen. Auch im chemisorbierten Zustand auf stärker aktivierten Al_2O_3-Oberflächen muß daher von verschiedenartig adsorbierten Molekülen ausgegangen werden. Eine exakte Behandlung des Abklingvorgangs der Phosphoreszenz erfordert daher die Superposition mehrerer e-Funktionen nach Gl.(17) (s.Seite 12). Die angegebenen τ_P-Werte für den Anfangsteil der Abklingkurven können daher nur als Mittelwerte der Abklingzeiten unterschiedlicher Adorbate betrachtet werden.

Zu (e): Zum Problem des thermisch eingeleiteten Desaktivierungsvorgangs gibt es heute bereits eine größere Zahl von Untersuchungen, die den Einfluß von Temperatur, Lösungsmittel und Deuterierung zum Inhalt haben (26-29), (31-32), (39), (42-49). Der Einfluß von Temperatur und Umgebung auf den strahlungslosen Übergang $T_1 \rightsquigarrow S_0$ macht sich in der großen Variationsbreite von E_a und A bemerkbar und wird bis heute noch sehr unterschiedlich interpretiert. Zur Deutung der strahlungslosen Triplett-Desaktivierung werden verschiedene Theorien herangezogen. Diese Theorien basieren letzlich auf zwei Ursachen für die Kopplung von Zuständen in einem Molekül. Als erste und am meisten untersuchte Ursache gilt das Versagen der Born-Oppenheimer Näherung (also eine intramolekulare Deutung). Als zweite Ursache werden intermolekulare Störungen angenommen. Die Theorie von Gouterman (33) beruht als einzige auf der Annahme intermolekularer Effekte. Seit den Arbeiten von Robinson und Frosch (34), Hunt, Mc Coy und Ross (35-36), sowie

Lin (37) und Siebrand (38) werden intramolekulare Effekte für die strahlungslose Desaktivierung in großen Molekülen verantwortlich gemacht. Die Umgebung des Moleküls wird lediglich als Energiesenke betrachtet oder als Quelle zusätzlicher Schwingungsformen, die die Entartung der intramolekularen Zustände weiter vergrößern. Nach dem Modell von Siebrand (38) spielen C-H -Schwingungungen beim Desaktivierungsprozess eine dominierende Rolle. Die Frage nach dem Anteil der C-C -Schwingungen und welche Schwingungen letztlich miteinander koppeln, kann dieses Modell nicht beantworten.

Zum besseren Verständnis der thermisch induzierten Triplett-Desaktivierung in den adsorbierten Systemen sollen zunächst einige Untersuchungen anderer Systeme angeführt werden. Hatch (31) sowie Leubner (39) haben τ_p von Benzol in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Aufgrund eines beträchtlichen Deuteriumeffektes auf E_a wird auf die Beteiligung von C-H -Schwingungen am strahlungslosen Übergang geschlossen. Die Theorie von Siebrand sagt diesen Effekt voraus (38).Nur einen geringen Deuteriumeffekt beobachten Hadley u.a. (28) an Naphthalin/Durol. Sie interpretieren ihre Ergebnisse mit der Beteiligung von C-C -Schwingungen an intramolekularen Löschprozessen. Kilmer (13) hat ebenfalls Benzol und Toluol untersucht, deutet aber die gefundenen E_a -Werte als die Höhe der Energiebarriere eines intramolekularen Isomerisierungsvorgangs. Diese Deutung wird auch von Hatch (31) nicht ausgeschlossen.

In den adsorbierten Naphthalin-Systemen wird ebenfalls ein beträchtlicher Deuteriumeinfluß auf E_a gefunden (Tabelle 6). Das Verhältnis E_a (D) zu E_a(H) beträgt im physisorbierten Molekül 1,28 und im chemisorbierten 1,7. Die Tatsache, daß ein Deuteriumeffekt beobachtet wird, läßt die Annahme über die Beteiligung von C-H -Schwingungen plausibel erscheinen. Aus der Größe des Faktors können jedoch keine Folgerungen gezogen werden, da das Verhältnis der Schwingungsquanten von $\tilde{\nu}$(C-H)/$\tilde{\nu}$(C-D) gerade umgekehrt ist, nämlich etwa 1/1,4 .

Auch in den Biphenylproben wird ein Deuteriumeffekt auf E_a beobachtet (Faktor etwa 1,2 für $E_a(D)/ E_a(H)$. Für Phenanthren fehlt diese Vergleichsmöglichkeit*.
Die Daten der adsorbierten Moleküle sind ein Ausdruck für die Einschränkung von Bewegungsmöglichkeiten mit zunehmer Oberflächenaktivität.Bei physisorbierten Molekülen wird auch im Bereich tiefer Temperaturen noch ein Anstieg von τ_p beobachtet, d.h., daß die thermische Löschung auch hier noch wirksam ist. Die bei Chemisorption beobachtete Verringerung der Löschung ist auf eine stärkere Fixierung der Moleküle an der Oberfläche zurückzuführen. Beim chemisorbierten Naphthalin wird der Anteil der thermischen Löschung an der Triplett-Desaktivierung sehr klein. Der beim Phenanthren und Biphenyl noch zu verzeichnende Anstieg von τ_p bei Meßtemperaturen unter 200 K ist darauf zurückzuführen, daß diese Moleküle auch im chemisorbierten Zustand noch eine größere Zahl von Bewegungsfreiheitsgraden besitzen, die die Zustandsdichte im Bereich der am Desaktivierungsprozeß beteiligten Zustände vergrößern und damit die Wahrscheinlichkeit des strahlungslosen Übergangs vom Triplett- ins Singulettsystem erhöhen.

* Phenanthren-d_{10} wurde ebenfalls adsorbiert,zeigt jedoch keine Phosphoreszenz. Eine Reinheitsprüfung ergab auch bei der zonengeschmolzenen Verbindung noch Verunreinigungen durch Anthracen, das für eine Phosphoreszenzlöschung in Frage kommt.

V. Experimenteller Teil

V.1. Verwendete Substanzen

V.1.1.Adsorptive

Naphthalin-h_8 und -d_8 sowie Biphenyl-h_{10} und -d_{10} wurden zonengereinigt von der Fa. Schuchardt bezogen und ebenso wie Fluoren und Triphenylen ohne weitere Vorbehandlung zur Adsorption eingesetzt. Phenanthren-h_{10} wurde über 200 Stufen zonengereinigt. Von allen Verbindungen wurden vor der Verwendung als Adsorptiv die Lumineszenzspektren in glasig erstarrtem Ethanol aufgenommen, um auf ausreichende Reinheit zu prüfen, außerdem wurde für den Vergleich mit den Adsorbaten die Phosphoreszenzabklingzeit bestimmt.

V.1.2.Adsorbentien

Als Adsorbens diente durchweg γ-Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe I) von der Fa. Merck. Das Al_2O_3 wurde im Hochvakuum (ca. 8×10^{-6} Torr) bei 300 bzw. 600 °C ausgeheizt und vor der Adsorption spektroskopisch auf Reinheit geprüft. Dabei wurden jeweils die gleichen Anregungsbedingungen gewählt wie bei der später adsorbierten Substanz. Bei großen Spaltbreiten zeigt Al_2O_3 im Bereich von 20 000 -25 000 cm^{-1} eine schwache Lumineszenz mit einem Anregungsmaximum bei etwa 27 000 cm^{-1}. Diese Lumineszenz kann jedoch nach der Adsorption bei anderen Anregungsbedingungen meist vernachlässigt werden.

V.2. Adsorptionstechnik

Alle Proben der Systeme Aromat/Al_2O_3 wurden nach dem von Erbse (5) beschriebenen Verfahren durch Adsorption aus der Gasphase im Hochvakuum hergestellt. Die Adsorptive Naphthalin und Biphenyl besitzen bei Raumtemperatur einen Dampfdruck von ca. 10^{-3} Torr und eignen sich daher besonders gut zur Adsoption aus der Gasphase. Schwieriger gestaltet sich die Adsortion von Phenanthren und Triphenylen, deren Dampfdrücke zwischen 10^{-4} und 10^{-5} Torr liegen. Hier mußte besonders sorgfältig auf das Er-

reichen eines guten Vakuums (einige 10^{-6} Torr)geachtet werden. Nach Zerschlagen der Ampulle konnte erst nach einigen Tagen Wartezeit Lumineszenz von Adsorbaten beobachtet werden. Die Ausheizdauer im Hochvakuum betrug etwa 36 Stunden. Das Erhitzen bis zur Endtemperatur (300 oder 600 °C) wurde sehr langsam bei 10^{-3} Torr durchgeführt, um ein Zerstäuben des Al_2O_3 zu vermeiden. Das Einschalten der Diffusionspumpe geschah erst nach Erreichen der Endtemperatur.

V.3. Spektroskopische Messungen

V.3.1.Lumineszenz-und Anregungsspektren

Sowohl Lumineszenz- als auch Anregungsspektren wurden mit derselben Geräteanordnung aufgenommen (Abb. 45). Zur Anregung der Lumineszenz diente eine Xenon-Hochdrucklampe mit 450 W, deren Licht durch einen Doppelmonochromator MM 12 zerlegt und unter einem Winkel von 30° auf die Quarzküvette der Vakuumapparatur eingestrahlt wurde. Die spektrale Zerlegung des Lumineszenzlichtes erfolgte im Doppelmonochromator des Analysatorteiles. Als Lichtempfänger diente ein RCA-Photomultiplier, dessen elektrische Ausgangsspannung über einen Keithley-Gleichstromverstärker auf einen Blattschreiber zur Registrierung übertragen wurde. Da die Empfindlichkeit des Empfängers wellenlängenabhängig ist, mußten die Lumineszenzspektren korrigiert werden. Die spektrale Empfindlichkeit des Multipliers wurde mit Hilfe des Lippert'schen Fluoreszenzstandards bestimmt (50). Zur Aufnahme der Anregungsspektren wurde der Doppelmonochromator im Analysatorteil auf eine intensive Bande des Lumineszenzspektrums fest eingestellt und die Wellenlänge des MM 12 im Erregerteil variiert. Da sich im Aufnahmeintervall Lampenbanden befinden, mußten alle Anregungsspektren korrigiert werden. Zur Korrektur wurde die spektrale Intensitätsverteilung der Erregerstrahlung mit Hilfe einer geeichten Thermosäule (14 NO, Fa. Laser Instrumentation Ltd.) und einem geeichten Keithley-Nanovoltmeter bestimmt. Ab $\tilde{\nu} > 37\,000\ cm^{-1}$ war dieses Verfahren nicht mehr anzuwenden. Bei höheren Anregungsenergien wurde deshalb von einer konstanten spektralen Intensität der Lichtquelle ausgegangen.

Zur Aufnahme der Phosporeszenzspektren wurde die Fluoreszenz mit Hilfe eines Phosphoroskops unterddrückt. Dabei hängt die Probe in einem rotierenden Zylinder, dessen Wand 6 Öffnungen in gleichem Abstand in Höhe des Strahlengangs enthält. Dieser Aufbau ermöglicht eine abwechselnde Freigabe des Lichtweges für die Primär- und Sekundärstrahlung und damit eine Unterdrückung aller kurzlebigen Abklingvorgänge. Größere Spaltbreiten kompensieren den durch das Phosphoroskop eintretenden Intensitätsverlust, haben allerdings eine geringere spektrale Auflösung zur Folge. Alle Phosphoreszenzspektren wurden durch Multiplikation mit Lippert-Faktoren korrigiert.

V.3.2.Phosphoreszenzabklingzeiten

Die Bestimmung der Phosphoreszenzabklingzeiten erfordert die Registrierung des zeitlichen Verlaufs der Signalintensität nach Unterbrechung des Erregerlichtes. Dazu wird der MM 12 im Erregerteil (s. Abb. 45) auf ein Absorptionsmaximum der Probe eingestellt und der MM 12 im Analysatorteil auf eine intensive Phosphoreszenzbande. Da alle Phosphoreszenzabklingzeiten der Adsorbate im Sekundenbereich ($> 0{,}3$ sec) liegen, kann die Unterbrechung des Anregungslichtes mittels Photoverschluß erfolgen. Die Zählung der emittierten Lichtquanten erfolgt mit einem RCA-Multiplier, dessen Spannung nach dem Speicherverfahren im Vielkanalanalysator verstärkt und registriert wird: Nach Schließen des Photoverschlusses wird der Vielkanalanalysator (MCA) gestartet, die vom Multiplier gelieferten Spannungsstöße werden verstärkt, in einem Diskriminator geformt und einem Kernspeicher zugeführt. Hier werden die eintreffenden Impulse zeitlich aufgelöst und in "Kanälen" abgespeichert. Der Inhalt der Kanäle gibt den Abklingverlauf wieder. Die Abklingkurven wurden mehrfach hintereinander aufgenommen und aufeinander addiert um eine bessere Mittelung zu erreichen. Der Speicherinhalt wurde nach Subtraktion des Untergrundes über einen Fernschreiber (Teletype) ausgedruckt und zur Bestimmung der Abklingzeiten mit einem programmierbaren Rechner ausgewertet.

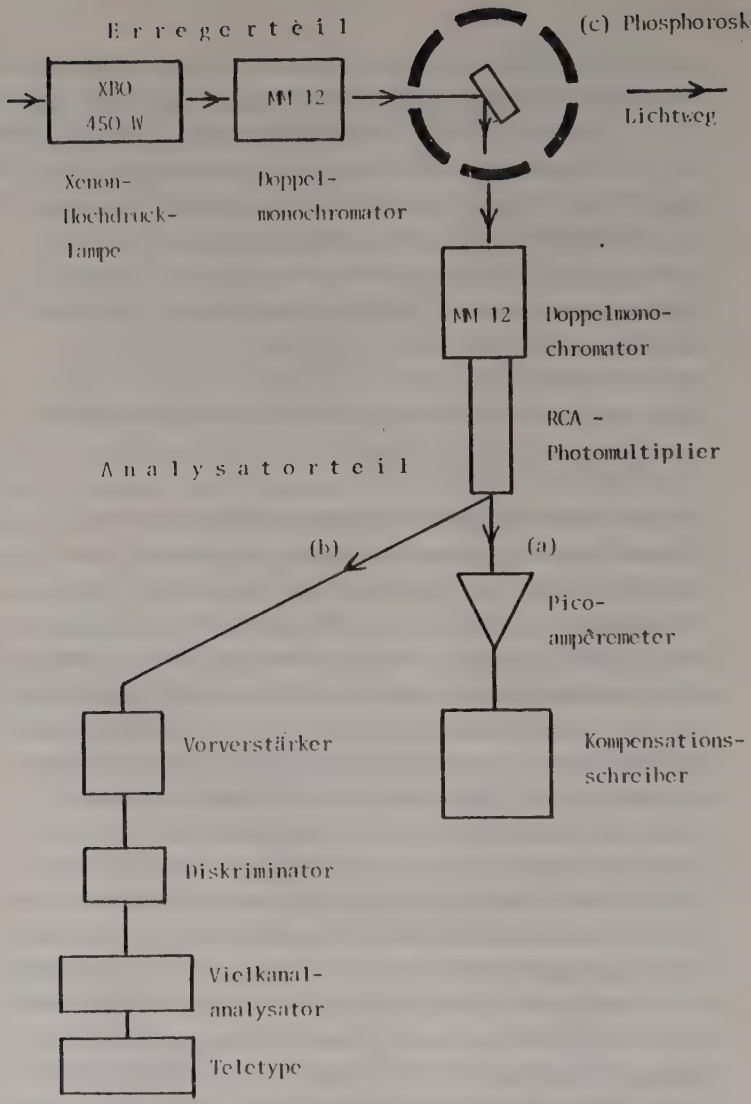


Abb. 45 Geräteanordnung zur Messung der
Lumineszenz- und Anregungsspektren (a)
Phosphoreszenzspektren (c),(a)
Phosphoreszenzabklingzeiten (b)

Zur Aufnahme von Abklingkurven bei Meßtemperaturen < 294 K wurde die in der Quarzküvette befindliche Probe mit kaltem Stickstoffgas abgekühlt. Dazu wurde flüssiger Stickstoff mittels eines elektrisch geheizten Widerstands in die Gasphase übergeführt und in einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff abgekühlt. Über die elektrische Heizung konnte die Stärke des Stickstoffstromes und damit seine Temperatur im Bereich von 294 K bis 100 K reguliert werden. Eine zusätzliche Regulierungsmöglichkeit bestand über die Menge an flüssigem Stickstoff in der Kühlfalle. Als Zeitdifferenz zwischen zwei Messungen war wenigstens eine Stunde erforderlich, um Temperaturgleichgewicht zwischen Probe und Umgebung und damit Konstanz der Abklingzeiten zu gewährleisten.
Zur Einstellung von Meßtemperaturen im Bereich von 294 bis 500 K wurde ein elektrisch heizbarer Ofen konstruiert, der über zwei senkrecht zueinander angeordnete Quarzfenster Bestrahlung der Probe und Abnahme des Lumineszenzlichtes ermöglichte. Auch hier wurden zwischen zwei Messungen Wartezeiten von mehr als einer Stunde eingehalten. Die Einstellung der Meßtemperatur von höhreren oder tieferen Temperaturen herkommend hatte keinen Einfluß auf die Abklingzeiten.

VI. ZUSAMMENFASSUNG

Naphthalin-h_8 und -d_8, Phenanthren-h_{10}, Biphenyl-h_{10} und -d_{10}, sowie Fluoren-h_{10} und Triphenylen-h_{12} wurden aus der Gasphase an γ-Al_2O_3 adsorbiert. Anhand der Fluoreszenz-, Anregungs- und Phosphoreszenzspektren wurde gezeigt, daß bei größerer Aktivität der Oberfläche der physisorbierte Zustand vollständig zugunsten des chemisorbierten Zustands zurückgedrängt wird. An der weniger aktiven Oberfläche wird für Phenanthren und Biphenyl ebenso wie bei Naphthalin(5) nebeneinander Physisorption und Chemisorption beobachtet. Fluoren und Triphenylen werden kaum adsorbiert und liefern keine verwertbaren Lumineszenzdaten.

Bei Naphthalin wird eine Temperaturabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von Charge-Transfer Fluoreszenz zu Phosphoreszenz beobachtet und als Änderung der Geschwindigkeitskonstante k_{ST} für das ISC $S_1 \rightsquigarrow T$ gedeutet.

Durch stärkere Aktivierung der Oberfläche wird die zur CT-Bande gehörige Übergangsenergie soweit erniedrigt, daß ein benachbarter T_2-Zustand nur noch durch thermische Aktivierung zu erreichen ist.

Von allen adsorbierten Systemen konnten Phosphoreszenzabklingzeiten gemessen werden. Für die Größe von τ_p (77 K) gilt: gelöst $>$ physisorbiert $>$ chemisorbiert. Aus Grenzwertbetrachtungen folgt für die Löschkonstante l_p die Reihe: gelöst $<$ physisorbiert $<$ chemisorbiert.

Die Temperaturfunktion $\tau_p = f(T)$ ermöglicht eine Bestimmung der Aktivierungsenergien E_a und der praeexponentiellen Faktoren A für die thermisch induzierte Löschung des Tripletts T_1 in adsorbierten Systemen. In diesen Systemen ist der thermische Löschanteil geringer als in allen anderen bisher bekannten Systemen. Die Al_2O_3 -Oberfläche wird als weitgehend inertes Medium betrachtet, bei dem die Löschprozesse in erster Linie auf intramolekulare Vorgänge zurückzuführen sind. Die Fixierung der Moleküle auf aktiven Oberflächen reduziert die Freiheitsgrade der Bewegung und damit die Übergangswahrscheinlichkeit für strahlungsloses ISC $T_1 \rightsquigarrow S_0$.

VII. LITERATURVERZEICHNIS

1) A.M. Eremenko, E.F. Sheka, Teor. Eksp. Khim. III ,3 (1967) 390

2) D. Oelkrug, M. Radjaipour und H. Erbse, Z. physik. Chem. Neue Folge 88 (1974) 23

3) D. Oelkrug, H. Erbse und M. Plauschinat, Z. physik. Chem. Neue Folge 96 (1975) 283

4) M. Radjaipour, Dissertation 1973

5) H. Erbse, Dissertation 1974

6) J.R. Platt, J. Chem. Phys. 17 (1949) 484

7) J.N. Murrel, Elektronenspektren organischer Moleküle, B. I. Hochschultaschenbücher, Mannheim 1967

8) I. B. Berlman, J. Chem. Phys. 52 (1970) 5616

9) DMS UV - Atlas organischer Verbindungen Butterworths - Verlag Chemie 1966

10) A. Jablonski, Z. Physik 94 (1935) 38

11) K. B. Eisenthal, J. Chem. Phys. 45 (1966) 1850

12) G. Briegleb und J. Czekalla, Angew. Chem.72 (1960) 401

13) J. Czekalla und K.J. Mager, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66 (1961) 65

14) J. Czekalla, G. Briegleb, W. Herre und R. Glier, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61 (1957) 537

15) R. S. Mülliken, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 600; 74 (1952) 811; J. Phys. Chem. 56 (1952) 801

16) P.Li and E.C. Lim, J. Chem. Phys.57 (1972) 605

17) R.S. Becker, Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence, Wiley a. Sons New York 1969

18) J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley New York 1970

19) J.B. Birks, Organic Molecular Photophysics Vol. 1, Wiley London 1973

20) R. G. Benett and P.J. Mc Cartin, J. chem. Phys. 44 (1966)1969

21) M. Almgren, Mol. Photochem. 4 (1972) 327

22) A. Kearvill and Wilkison, J. Chem. Phys. 125 (1969); Mol. Crystals 4 (1968) 69

23) D. Oelkrug, M. Plauschinat and R.W. Kessler, Journal of Luminescence 18/19 (1979) 434

24) R.W. Kessler , geplante Dissertation

25) N.J. Turro, Modern Molecular Photochemistry, Benjamin, Menlo Park, 1978

26) E.T. Harrigan and N. Hirota, J.Chem.Phys. 49 (1968) 2301

27) R.E. Kellogg and R.P. Schwender, J. Chem. Phys. 41 (1964) 2860

28) S.G. Hadley, H.E. Rast, and R.A. Keller, J. Chem. Phys. 39 (1963) 705

29) G. v. Foerster, Z. Naturforschg. 18a (1963) 620

30) E.C. Lim, Ed. 1969, Molecular Luminescence, Benjamin N.Y.

31) G.F. Hatch, M.D. Erlitz, and G.C. Nieman, s. Ref. (30)

32) J.L. Kropp and W.R. Dawson, s. Ref. (30)

33) M. Gouterman, J. Chem. Phys. 36 (1962) 2846

34) G.W. Robinson and R.P. Frosch, J. Chem. Phys.37 (1962) 1962; 38 (1963) 1187

35) G.R. Hunt, E.F. Mc Coy, and I.G. Ross, Aust. J. Chem. 15 (1964) 591

36) J.P. Byrne, E.F. Mc Coy, and I.G. Ross, Aust. J. Chem. 18 (1965) 1589

37) S.H. Lin, J. Chem. Phys. 44 (1966) 3759

38) W. Siebrand, J. Chem. Phys. 44 (1966) 4055; 46 (1967)440; 47 (1967) 2411

39) I.H. Leubner, J. Phys. Chem. 74 (1970) 77

40) R. E. Kellogg, and R.G. Bennett, J. Chem. Phys.41 (1964) 3042

41) E.W. Schlag, S. Schneider, and S.F. Fischer, Ann. Rev. Phys. Chem. 22 (1971) 465

42) W. Moehle and M. Vala, J. Phys. Chem. 81 (1977) 1082

43) N.G. Kilmer and J.D. Spangler, J. Chem. Phys. 54 (1971) 604

44) I.H. Leubner and J.E. Hodgkins, J. Phys. Chem. 73 (1969) 2545

45) J.W. Rabalais, H.J. Maria, and S.P. Mc Glynn, J. Chem. Phys. 51 (1969) 2259

46) Ph.M. Johnson and M.C. Studer, Chem. Phys. Let. 18 (1973) 341

47) P.F. Jones and S. Siegel, s. Ref. 30

48) N. Hirota, J. Chem. Phys. 43 (1965) 3354

49) R. Watts and S.J. Strickler, J. Chem. Phys. 49 (1968) 3867

50) E. Lippert, W.Nägele, L. Seibold-Blankenstein, U.Staiger Z. Analyt. Chem. 170 (1959) 1

Lebenslauf von	Manfred Plauschinat
11.11.1939	geboren als erstes Kind von Müllermeister Wilhelm Plauschinat in Lötzen
1944	infolge der Kriegsereignisse Umsiedlung nach Dortmund
1946 - 1950	Grundschule in Dortmund
1950 - 1956	Realschule in Dortmund, Mittlere Reife
1956 - 1959	Lehre mit abgeschlossener Ausbildung als Chemielaborant am Max-Planck-Institut für Ernährungsphysiologie in Dortmund
1958 - 1963	Abendgymnasium Dortmund, Abitur
1959 - 1962	Tätigkeit als Chemielaborant am Max-Planck-Institut in Dortmund
SS 1963	Studium der Biochemie an der Universität Tübingen
März 1964	1. Teil Diplomvorprüfung Biochemie
WS 64/65	Chemiestudium an der Universität Tübingen
Oktober 1966	Diplomvorprüfung Chemie
3.11. 1967	Eheschliessung mit Renate Hörig aus Magdeburg
Mai 1970	Diplomhauptprüfung Chemie
1970 - 1972	Tätigkeiten als stud. Hilfskraft und als Tutor für Physikalische Chemie
Juni 1971	Abschluss der Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen: "Tieftemperatur-Reflexionsspektren komplexer Tetrahalogenoferrate-(III)", unter Prof.Dr. D. Oelkrug
September 1972	Vertragslehrer an Wirtschaftsschule und
Januar 1974	Wirtschaftsgymnasium in Tübingen

1973	Beginn einer Doktorarbeit,Arbeitsgebiet: Lumineszenz und strahlungslose Desaktivierung angeregter Elektronenzustände in adsorbierten Aromaten, bei Prof.Dr. D. Oelkrug
1972 - 1976	Kolleglehrer der Telekollegschule Tübingen Telekolleg II (Oberstufe der Berufsoberschule), Fächer: Organische Chemie und Chemische Technologie
seit Oktober 1975	wiss. Angestellter der Universität, als Mitarbeiter am Modellversuch Mediendidaktik der Gesamthochschulregion Tübingen-Reutlingen

Meine Ausbildung verdanke ich den Hochschullehrern:

E. Bayer,Bünning, Bues, Grell, Hanack, Häfelinger, Kemmler-Sack, Kortüm, Krüger, Krug, Mauser, Eu. Miller, Oelkrug, Opitz, Rau, Rieker, Rüdorff, Schweizer, Seelig, Stegmann, Stumpp,Weitzel, Zeil.